



HAL
open science

Développement des méthodes géophysiques électriques pour la caractérisation des sites et sols pollués aux hydrocarbures

Amélie Blondel

► **To cite this version:**

Amélie Blondel. Développement des méthodes géophysiques électriques pour la caractérisation des sites et sols pollués aux hydrocarbures. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2014. Français. NNT : 2014BOR30001 . tel-00988260

HAL Id: tel-00988260

<https://theses.hal.science/tel-00988260>

Submitted on 7 May 2014

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE

Ecole doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

Discipline : Science et Technologie

Spécialité : Sciences de la Terre

Présentée par

Amélie BLONDEL

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE

Sujet de la thèse :

**Développement des méthodes géophysiques électriques pour la
caractérisation des sites et sols pollués aux hydrocarbures**

Directeurs de thèse : M. Olivier ATTEIA et Mme. Myriam SCHMUTZ

Soutenue le 14 janvier 2014 devant le jury composé de

M.	Patrick HOHENER	Professeur à l'Université d'Aix Marseille	Président du jury
M.	Roger GUERIN	Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6	Rapporteur
M.	Olivier KAUFMANN	Professeur à l'Université de Mons (Belgique)	Rapporteur
M.	Olivier ATTEIA	Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux	Directeur de thèse
Mme	Myriam SCHMUTZ	Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux	Directrice de thèse
M.	Renaud CHAPUIS	Ingénieur sites et sols pollués- Gérant des sociétés TERE0 & GEOSCOPE	Invité

Remerciements

Dans le petit espace de liberté des remerciements, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont émaillé ces trois dernières années pour en faire des années riches en belles rencontres...

En tout premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement Myriam Schmutz de m'avoir proposé cette thèse. Sa générosité auront rendu ces trois années de thèse aussi riches scientifiquement que humainement. J'aurai grandement apprécié ses conseils et sa présence durant ces dernières années... et j'espère pour les futures années aussi !

Merci à Renaud Chapuis d'avoir fait le pari audacieux de faire de la recherche en bureau d'étude. Jamais cette collaboration n'aurait eu lieu sans son ouverture d'esprit. Merci également d'avoir mis les moyens à ma disposition pour le bon déroulement de cette thèse.

Je remercie aussi Olivier Atteia pour ses conseils judicieux et toujours pertinents. Sa constante bonne humeur m'aura redonné de l'énergie quand il m'en manquait !

Je tiens également à remercier les membres du jury de thèse qui ont eu l'amabilité de se déplacer pour la soutenance, mais aussi de lire et de juger ce manuscrit de thèse. Je remercie Patrick Hohener d'avoir accepté la présidence du jury, ainsi que Roger Guérin et Olivier Kaufmann d'avoir rapporté ce manuscrit.

Merci à tous les géophysiciens dont j'ai croisé la route, je pense particulièrement à André Revil, pour sa générosité et son hospitalité lors de mon séjour dans le Colorado, Nicolas Florsch, Christian Camerlynck, Jean-Christophe Gourry et l'équipe de Paris 6 pour leurs conseils avisés, ainsi que les thésards, Thomas Kremer et Sylvain Pasquet.

Merci aux équipes de TERE0 et de GEOSCOPE pour leur accueil au sein des bureaux de Cenon, et particulièrement à Benjamin pour son dynamisme et sa sympathie.

Merci à toute l'équipe de l'ENSEGID grâce à qui venir travailler était un plaisir. Bien sûr, merci à ceux qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions, Christine, Alicia, Franck et Chantal. Merci à l'équipe enseignante pour leur disponibilité, leurs conseils avisés, voire l'ambiance en général je pense particulièrement à Olivier Le Roux, Alain, François, Jean Marie, Philippe, Raphael et Mailys.

Un immense merci à Michel Franceschi pour son soutien infailible. Sans lui, tout aurait été plus compliqué, aussi bien les chromatographies ioniques, que l'élaboration d'une bentonite parfaite, sans compter les très nombreux soirs et les très nombreux week ends où sa présence m'a été salutaire... Merci pour les reformulations de phrases un poil compliquées, pour les cigarettes

« quand yen a plus yen a encore », pour les tirlibibis du soir... et du matin... et de l'après-midi... bref ! Free tirlibibis !

Un immense merci également à tous les doctorants pour les échanges scientifiques sur nos spécialités respectives... et aussi pour les échanges beaucoup moins scientifiques ! Je pense en particulier à Faninou pour son soutien constant, Alex pour sa lolilolitude, Cédric pour les échanges géophysicochimiques, Benoit pour l'aide sous Matlab, Greg pour m'avoir dévoilé les secrets des équations de Maxwell, et Pierre pour le passage de flambeau. Merci à l'équipe hydro pour leur constant professionnalisme associé à leur gentillesse, avec successivement Olive, Jess, Yohana, Naseer et Morgan. Et un grand merci à Marian pour son efficacité au labo et sa jovialité. Et « au plus proche », merci à mes deux collègues de bureau, Jimmy et Johan, qui m'auront fait un peu râler et surtout énormément rire... Merci à Jim pour son amitié et sa franchise, pour le surf (en vrai ou en vidéo), pour son accueil plus que festif quand je revenue sur Bordeaux, et pour tous les échanges qui m'auront remis les pieds sur terre... Merci aussi à Jojo-père-Castor qui aura apporté un parfum de voyage dans le bureau grâce à ses récits de périples et ses démonstrations d'aïkido !

Je remercie aussi les amis de très longue date, Anne, Julie et Rémi, et de longue date, Anne-Laure, Gulie, Gulien, Baptiste, LN, Doudou, Mat A et Mat B... Un très grand merci à Anne-Laure, qui m'aura efficacement soutenue avec franchise et clairvoyance et permis d'arriver au terme de cette aventure ! Merci à Gulie, je pense que c'est en partie grâce à elle, et au chat botté, que j'ai appris à aimer la géophysique, donc merci pour ça et check norris !

Merci aux amies de moins longue date mais très présentes ces dernières années, Anne-Laure, Anna et Margaux. Merci infiniment aux poules pour leur accueil sur Bordeaux, pour toutes ces belles découvertes, notamment musicales, et pour cette amitié chère à mon cœur...

Merci à la p'tite Margaux d'avoir été une stagiaire de choc, aussi bien pour le terrain que pour les cours de natation !

Merci aussi à Arthuro avec qui la colloc aura été un plaisir, sur un air de bossa nova, avec une odeur de crêpes ou de pains de cajo...

Last but not least, je remercie du fond du cœur ma famille... Merci Loulou et Marion de me prouver tous les jours que l'intelligence et la volonté peuvent donner une si bonne bière ! Merci à Maritchou, Henry et les p'tits lous, Juju, Loulou et Maelys, pour leur belle énergie quand je reviens au bercail... Ça fait toujours un bien fou !

Et enfin, merci à mes merveilleux parents, qui ont toujours été là pour me soutenir dans les moments de doute, mais qui sont aussi là dans les moments de bonheur... Maman, papa, merci d'être là dans tous ces moments...

Résumé

Les pollutions aux hydrocarbures des sols et des eaux sont un problème important de par le monde. De ce fait, la réhabilitation des sites pollués aux hydrocarbures constitue un enjeu environnemental majeur. Les techniques classiques de diagnostic sont coûteuses et chronophages. La géophysique de subsurface peut être mise en œuvre en appui des méthodes de diagnostic géochimique en fournissant des informations sur la localisation de la pollution. Dans l'objectif de caractériser la réponse des pollutions hydrocarbonées et de leurs produits de dégradation, des mesures de polarisation provoquée spectrale ont été réalisées en laboratoire et ont permis d'établir un lien entre la réponse géoélectrique et différents facteurs comme la teneur en argile, la teneur en matière organique, la présence d'une solution oxydante ou la teneur en hydrocarbures. Les résultats obtenus font notamment ressortir des comportements géoélectriques très différents selon le type d'huile en phase pure utilisé. Ces mesures acquises sur les hydrocarbures ont ensuite permis d'améliorer l'interprétation des résultats acquis sur deux sites pollués aux hydrocarbures. Le premier site est affecté par une pollution massive. Des tomographies de chargeabilité électrique et des sondages de polarisation provoquée spectrale ont permis de mettre en évidence l'extension latérale et verticale de la zone résiduelle affectée par la pollution. Ces mesures de terrain indiquent également que la dégradation microbienne des hydrocarbures ne semble pas influencer les phénomènes de polarisation mais provoquer une diminution notable des résistivités électriques. Le deuxième site, localisé dans un environnement particulièrement urbanisé, est affecté par une pollution hydrocarbonée dissoute. Il s'avère que ce type de pollution n'est pas détectable avec les méthodes géoélectriques actuelles. L'apport des mesures en laboratoire est démontré dans cette étude. Ces mesures peuvent notamment permettre d'éviter d'éventuelles erreurs d'interprétation liées notamment à la présence de conducteurs métalliques continus dans le sous-sol qui affectent les mesures de résistivité électrique. En vue de réduire les phénomènes de couplage sur le terrain, des améliorations ont été apportées aux dispositifs d'acquisition des mesures de polarisation provoquée : dans le domaine temporel en découplant les câbles d'injection et de mesure, et dans le domaine spectral en utilisant une disposition des câbles en rectangle.

Abstract

Hydrocarbon contamination of sites is an increasingly urgent problem all over the world. Thus, the remediation of contaminated sites is a major environmental issue. Classical characterization techniques are time costly and expensive. Subsurface geophysical methods are complementary to geochemical methods as they provide quick information about the extent of a contamination. In order to characterize and understand the response of hydrocarbon and byproducts, spectral induced polarization measurements has been realized at the laboratory scale, and the geoelectrical response has been linked to different factors, as clay and organic matter content, oxidizing conditions or hydrocarbon content. These results also highlight different behaviours between the nature of the organic phase used. Laboratory measurements acquired on hydrocarbons were then used to improve the interpretation of the results obtained on two hydrocarbon contaminated sites. The first site is a massive hydrocarbon contaminated site. Electrical chargeability tomographies and spectral induced polarization soundings allowed delineating the extension of the residual area affected by the contamination in both lateral and horizontal directions. Field measurements showed that microbial degradation of hydrocarbons did not modify the capacitive part of the conduction but significantly decreased the electrical resistivity. The second site, contaminated by dissolved hydrocarbons, is located in an urban environment. This kind of contamination cannot be detected with actual geoelectrical methods. The contribution of laboratory measurements might avoid possible misinterpretations related to the presence of a continuous metal conductor into the ground that affects electrical resistivity measurements. In order to decrease coupling effects on the field, improvements have been made on induced polarization implementation: in time-domain by decoupling injection and measurements cables, and in frequency-domain by using a rectangle cable arrangement.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : CONTEXTE GENERAL DES SITES POLLUES EN FRANCE ET PLACE DE LA GEOPHYSIQUE.....	5
1.1. HISTORIQUE	6
1.2. MODALITES DE GESTION ET DE REAMENAGEMENT DES SITES POLLUES (NOTE DU 8 FEVRIER 2007)	7
1.3. METHODES DE DIAGNOSTIC	8
CHAPITRE 2 : METHODES GEOELECTRIQUES : PARAMETRES MESURES, PRINCIPES DE MESURE ET MISES EN ŒUVRES.....	11
2.1. RESISTIVITE ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	12
2.1.1. <i>Origine des signaux pour le phénomène de conduction</i>	12
2.1.2. <i>Méthode d'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction</i>	13
2.1.3. <i>Méthode de résistivité électrique</i>	18
2.2. POLARISATION PROVOQUEE	27
2.2.1. <i>Origine des signaux</i>	27
2.2.2. <i>Polarisation Provoquée Temporelle (PPT)</i>	34
2.2.3. <i>Polarisation Provoquée Spectrale (PPS)</i>	39
2.3. DESCRIPTION DES PHENOMENES PHYSIQUES LIES A LA CONDUCTION ET A LA POLARISATION : DEVELOPPEMENT DE MODELES	44
2.3.1. <i>Modèles semi-empiriques d'Archie en courant continu</i>	45
2.3.2. <i>Modèles mécanistiques et semi-empiriques en PP</i>	46
2.3.3. <i>Modèles phénoménologiques en PP</i>	51
2.4. GEORADAR	55
2.4.1. <i>Origine des signaux</i>	55
2.4.2. <i>Principe de la mesure</i>	56
2.4.3. <i>Mise en œuvre et traitement</i>	57
2.5. BILAN SUR LES METHODES GEOELECTRIQUES.....	58
CHAPITRE 3 : POLLUTIONS HYDROCARBONEES : ETAT DE L'ART DU COMPORTEMENT DANS LES SOLS ET DE L'IMPACT SUR LA REPONSE GEOPHYSIQUE.....	61
3.1. HYDROCARBURES ET POLLUTIONS HYDROCARBONEES	62
3.1.1. <i>Description des hydrocarbures</i>	62
3.1.2. <i>Propriétés physiques des hydrocarbures et comportement dans le sous-sol</i>	64
3.1.3. <i>Dégradation des hydrocarbures</i>	68
3.2. ETAT DE L'ART A L'ECHELLE DU LABORATOIRE : IMPACT DES HYDROCARBURES SUR LA REPONSE GEOPHYSIQUE	71
3.2.1. <i>Influence des argiles</i>	71
3.2.2. <i>Influence des huiles en milieux sableux, sans conduction de surface</i>	74

3.2.3. Influence et suivi de la biodégradation	77
3.3. ETAT DE L'ART A L'ECHELLE DU TERRAIN DE L'IMPACT DES HYDROCARBURES SUR LA REPONSE GEOPHYSIQUE.....	80
3.3.1. Pollution initiale non dégradée	80
3.3.2. Pollution en cours de dégradation	83
3.4. BILAN SUR LES ETUDES GEOPHYSIQUES APPLIQUEES AUX POLLUTIONS HYDROCARBONEES	85
CHAPITRE 4 : SIGNATURES PP EN MILIEU CONTROLE.....	87
4.1. MISE EN ŒUVRE DES METHODES DE PP EN LABORATOIRE	88
4.1.1. Etat de l'art des dispositifs utilisés en laboratoire pour les mesures PP.....	88
4.1.2. Dispositif de mesure employé	90
4.1.3. Electrodes employées.....	91
4.1.4. Caractéristiques des milieux utilisés pour les mesures en laboratoire	92
4.1.5. Obtention d'un milieu homogène.....	94
4.1.6. Appareils de mesure.....	94
4.1.7. Influence des variations de température sur les mesures de PPS.....	95
4.1.8. Filtrage des données	96
4.2. INFLUENCE DES ARGILES	97
4.2.1. Influence des argiles sur la réponse électrique en PPS.....	97
4.2.2. Résultats.....	97
4.2.3. Interprétation	100
4.3. INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE.....	101
4.3.1. Définition de la matière organique	101
4.3.2. Matériel et méthodes.....	102
4.3.3. Résultats.....	102
4.3.4. Interprétation	106
4.4. INFLUENCE D'UNE POLLUTION HYDROCARBONNEE DISSOUTE.....	107
4.4.1. Méthodologie et mise en œuvre	108
4.4.2. Résultats.....	109
4.4.3. Interprétation et conclusion	113
4.5. INFLUENCE D'UNE SOLUTION OXYDANTE.....	114
4.5.1. Influence d'un oxydant sur les hydrocarbures.....	114
4.5.2. Méthodologie et mise en œuvre	115
4.5.3. Résultats.....	115
4.5.4. Interprétation	116
4.6. INFLUENCE D'HYDROCARBURES NON MOUILLANTS EN PHASE PURE.....	117
4.6.1. Méthodologie d'étude des hydrocarbures	117
4.6.2. Matériel et méthodes.....	118
4.6.3. Résultats.....	119

4.6.4. <i>Interprétation</i>	127
4.6.5. <i>Confrontation des résultats au modèle de Vinegar et Waxman (1984)</i>	130
4.6.6. <i>Conclusion sur l'influence d'hydrocarbures non mouillants en phase pure</i>	137
4.7. INFLUENCE D'UNE HUILE PETROLIERE A DEUX STADES DE DEGRADATION	137
4.7.1. <i>Matériel et méthodes</i>	137
4.7.2. <i>Résultats</i>	138
4.7.3. <i>Interprétation</i>	143
4.8. DISCUSSION ET CONCLUSION SUR LES REPONSES NOMINALES EN MILIEU CONTROLE	144
CHAPITRE 5 : CARACTERISATION D'UNE CONTAMINATION HYDROCARBONEE MASSIVE	149
5.1. CONTEXTE GENERAL ET POLLUTION PRESENTE SUR LE SITE	150
5.1.1. <i>Description et occupation du site</i>	150
5.1.2. <i>Contexte géologique et hydrogéologique</i>	151
5.1.3. <i>Contexte environnemental</i>	153
5.2. CARACTERISATION DU SITE POLLUE EN 2012.....	157
5.2.1. <i>Méthodologie générale</i>	157
5.2.2. <i>Géoradar</i>	158
5.2.3. <i>Sismique</i>	161
5.2.4. <i>Electromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction</i>	163
5.2.5. <i>Tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique</i>	166
5.2.6. <i>Sondages de PPS</i>	182
5.2.7. <i>Synthèse des résultats de 2012 et interprétation</i>	193
5.3. IMPACT DE LA DEGRADATION D'UNE POLLUTION HYDROCARBONEE SUR LA REPONSE GEOELECTRIQUE : TEMPORAL EVOLUTION OF THE GEOELECTRICAL RESPONSE ON A HYDROCARBON CONTAMINATED SITE	196
5.4. CONCLUSION ET DISCUSSION SUR LA CARACTERISATION D'UNE POLLUTION HYDROCARBONEE MASSIVE.....	208
CHAPITRE 6 : GEOPHYSIQUE APPLIQUEE A UN SITE URBAIN.....	211
6.1. CONTEXTE GENERAL ET POLLUTION PRESENTE SUR LE SITE	214
6.1.1. <i>Description et occupation du site</i>	214
6.1.2. <i>Contexte géologique et hydrogéologique régional</i>	215
6.1.3. <i>Contexte géologique et hydrogéologique local</i>	215
6.1.4. <i>Contexte environnemental</i>	218
6.2. AMELIORATION DE LA COMPREHENSION GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE DU SITE	220
6.2.1. <i>Méthodologie et mise en œuvre</i>	220
6.2.2. <i>Traitement des tomographies de résistivité électrique</i>	221
6.2.3. <i>Résultats</i>	222
6.2.4. <i>Interprétation</i>	224
6.3. DETECTION DES PHENOMENES DE COURTS-CIRCUITS SUR LES MESURES DE TOMOGRAPHIE DE RESISTIVITE ELECTRIQUE	225

6.3.1. Comparaison des sections acquises avec différents protocoles	225
6.3.2. Modélisation de l'effet d'un conducteur continu en surface	227
6.3.3. Bilan sur la détection des phénomènes de courts-circuits.....	231
6.4. VARIATIONS DU SIGNAL GEOELECTRIQUE SUR SITE AU COURS D'UNE ANNEE	231
6.4.1. Méthodologie et mise en œuvre	232
6.4.2. Traitement des tomographies de résistivité électrique	234
6.4.3. Résultats.....	235
6.4.4. Interprétation.....	239
6.5. CONCLUSION ET DISCUSSION SUR LA GEOPHYSIQUE ELECTRIQUE APPLIQUEE A UN SITE URBAIN	242
CONCLUSION	244
BIBLIOGRAPHIE	251
ANNEXES	265

Liste des figures

Figure 1-1 : Démarches de gestion relatives à la note de 2007.	8
Figure 1-2 : Processus analytiques utilisés pour le diagnostic de sites pollués et sources d'erreur (Jeannot <i>et al.</i> , 2001).	9
Figure 2-1 : Principe de la prospection électromagnétique (Chouteau et Giroux, 2008).	15
Figure 2-2 : Réponse relative d'une fine couche d'épaisseur $d\zeta$ située à la profondeur normalisée ζ (profondeur divisée par la distance inter-bobines d) en fonction de la profondeur pour les dipôles magnétiques horizontal et vertical (modifié de McNeill, 1980).	16
Figure 2-3 : Méthodes géophysiques employées : cartographie d'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction ; sondage de polarisation provoquée spectrale ; tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique.	18
Figure 2-4 : Dispositifs généralement utilisés pour la mesure de la résistivité électrique : Wenner, Wenner Schlumberger, Wenner-Schlumberger reverse, dipôle-dipôle ; avec A et B les électrodes d'injection et M et N les électrodes de mesure.	19
Figure 2-5 : Sensibilité des dispositifs Wenner, Wenner Schlumberger et dipôle dipôle (modifié de Dahlin et Zhou, 2004).	21
Figure 2-6 : Dispersion diélectrique des différents types de polarisation (modifié de Guégen et Palciauskas, 1992 et Revil, 2013).	28
Figure 2-7 : Mécanismes de polarisation : A) métallique, B) de la couche de Stern et C) de membrane (modifié de Chouteau et Giroux, 2006 ; Revil et Florsch, 2010 ; Vaudelet, 2011).	29
Figure 2-8 : Modèle de triple couche électrique : M représente les cations et A les anions. La triple couche est constituée de la couche de Stern, subdivisée en deux sous-couches, et de la couche diffuse (Vaudelet <i>et al.</i> , 2011b).	32
Figure 2-9 : Principe de mesure de la polarisation provoquée temporelle : injection d'un courant en créneaux d'intensité I . Le milieu se charge jusqu'à une différence de potentiel V_0 . Lorsque le courant est coupé, la différence de potentiel, initialement d'une valeur V_p , décroît exponentiellement jusqu'à revenir à sa valeur avant injection.	35
Figure 2-10 : Exemple de courbes de décroissance de la chargeabilité partielle.	38
Figure 2-11 : Principe de mesure de la polarisation provoquée spectrale : courant injecté I (trait continu) ; amplitude $ \rho $ et déphasage θ mesurés (trait pointillé).	39
Figure 2-12 : Exemple de représentation des données de PPS en termes d'impédance et de déphasage.	41
Figure 2-13 : Exemple de représentation des données de PPS en termes de conductivité en phase et en quadrature.	41

Figure 2-14 : Dispositifs possibles pour les mesures de PPS sur le terrain (Vaudelet, 2011).	43
<hr/>	
Figure 2-15 : Spectres de déphasage mesurés lors du sondage de PPS en configuration Wenner Schlumberger avec une distance entre les électrodes d'injection AB=16 m et une distance entre les électrodes de mesures MN=8 m. Chaque spectre a été mesuré en utilisant une disposition de câbles différente. L'erreur sur le déphasage fournie par l'appareil est contenue dans la taille des symboles. Les traits pleins sont les spectres modélisés par Cr1Dmod (Vaudelet, 2011).	43
<hr/>	
Figure 2-16 : a) Roche minéralisée dont une section est obstruée b) Circuit équivalent de cette roche minéralisée c) Réponse de ce circuit dans le domaine fréquentiel d) Réponse de ce circuit dans le domaine temporel (modifié de Pelton <i>et al.</i> , 1978).	52
Figure 2-17 : Fonctions de densité de probabilité marginales des paramètres Cole-Cole, $\rho_0=100 \Omega.m$, $m=0.2$, $\epsilon=0.25$, $\tau=0.01$ s a) b) et c) <i>a posteriori</i> dans le domaine temporel ; d) e) et f) dans le domaine fréquentiel, pour des données synthétiques (modifié de Ghorbani <i>et al.</i> , 2007).	54
Figure 2-18 : Acquisition géoradar en mode réflexion a) configuration géologique b) radargramme enregistré (modifié de Annan, 2001).	58
Figure 3-1 : Exemples de composés associés aux principales familles d'hydrocarbures.	63
Figure 3-2 : Différence de mouillabilité entre l'eau et le NAPL vis-à-vis d'une surface solide (Bedient <i>et al.</i> , 1999).	65
Figure 3-3 : Position des différentes phases solides, aqueuse et huile selon que l'huile soit a) non mouillante ou b) mouillante (Schmutz <i>et al.</i> , 2010).	66
Figure 3-4 : Distribution des phases LNAPL et DNAPL dans les sols et les eaux.	67
Figure 3-5 : Modèle d'une fuite de LNAPL, transfert et dégradation (modifié de Sauck, 2000).	68
Figure 3-6 : Principe général de la dégradation des hydrocarbures (modifié de Widdel et Rabus, 2001).	69
Figure 3-7 : Schéma conceptuel de la croissance des microorganismes dans les milieux poreux et des implications sur les propriétés physicochimiques (modifié de Atekwana et Atekwana, 2010).	71
Figure 3-8 : a) Amplitude et déphasage en fonction de la fréquence de sédiments glaciaires non contaminés et contaminés au toluène (Vanhala <i>et al.</i> , 1992) b) Amplitude et déphasage en fonction de la fréquence d'argiles sableuses non contaminés et contaminés au toluène (King et Olhoef, 1989, d'après les données de Sadowski, 1988).	73

Figure 3-9 : Concentration en toluène en fonction a) de la conductivité en phase, b) du temps de relaxation, c) de la chargeabilité totale et d) de la chargeabilité normalisée (Ustra *et al.*, 2012). _____ 74

Figure 3-10 : a) et b) Impédance et déphasage en fonction de la fréquence pour une huile non mouillante à plusieurs saturations en eau dans un milieu sableux, d'après les données de Schmutz *et al.*, (2012) c) et d) amplitude et déphasage en fonction de la fréquence pour une huile mouillante à plusieurs saturations dans un milieu sableux (Revil *et al.*, 2011). _____ 75

Figure 3-11 : a) Organisation des différentes phases dans le cas d'une huile non mouillante, sans DCE à l'interface eau/huile. X^- correspond aux sites de surface chargés négativement. M^+ correspond aux contre-ions. b) Organisation des différentes phases dans le cas d'une huile mouillante, avec une DCE à l'interface eau/huile produites par la formation de polymères. X^- correspond aux groupes carboxyliques $R-COO^-$ des polymères chargés négativement. M^+ correspond aux contre-ions (Revil *et al.*, 2011). _____ 76

Figure 3-12 : Evolution sur une colonne contaminée aux hydrocarbures en cours de dégradation des changements de a) population bactérienne b) BTEX totaux c) conductivité en phase d) conductivité en quadrature (Abdel Aal *et al.*, 2004). _____ 79

Figure 3-13 : Résistivité apparente mesurée à l'aide de la RMT d'une zone contaminée aux hydrocarbures à gauche et d'une zone non contaminée à droite (Tezkan *et al.*, 2005). _____ 81

Figure 3-14 : Amplitude des signaux du géoradar sur une fenêtre de 25 ns acquise sur la zone contaminée à gauche et sur la zone non contaminée à droite (Orlando, 2002). _____ 82

Figure 3-15 : Représentation schématique du microenvironnement à l'échelle du grain d'un site pollué aux hydrocarbures a) lorsque les hydrocarbures ne sont pas dégradés b) lorsque les hydrocarbures sont en cours de biodégradation (Abdel Aal *et al.*, 2006). _____ 84

Figure 3-16 : a) Carte schématique de localisation des profils de tomographie de résistivité électrique par rapport à la pollution et tomographies de résistivité électrique effectuées b) à l'aplomb de la zone source LNAPL en cours de biodégradation c) à l'aplomb du panache (modifié de Atekwana et Atekwana, 2010). _____ 85

Figure 4-1 : Exemples de dispositifs utilisés pour les mesures de PPS en laboratoire. ____ 90

Figure 4-2 : Schéma des porte-échantillons utilisés pour les mesures PP de laboratoire. _ 91

Figure 4-3 : Schéma des électrodes employées pour les mesures PP de laboratoire. _____ 91

Figure 4-4 : Courbe des refus cumulés du sable Ga39 (SIBELCO). _____ 93

Figure 4-5 : Spectres a) de résistivité et b) de déphasage mesurés sur trois milieux différents, à deux moments différents (soit à des températures différentes). _____ 96

Figure 4-6 : Filtrage des données de résistivité et de déphasage pour les mesures PPS de laboratoire. Les données dont les figurés sont en rouge correspondent aux données filtrées. ___ 97

Figure 4-7 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs bentonite croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du point d'inflexion. _____ 98

Figure 4-8 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en argile. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture. ____ 100

Figure 4-9 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs matière organique croissantes pour un milieu sableux. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1. _____ 103

Figure 4-10 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs matière organique croissantes pour un milieu sablo-argileux. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.01. _____ 104

Figure 4-11 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en matière organique. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture. _____ 105

Figure 4-12 : Courbe des refus cumulés du sol prélevé sur le site pollué aux BTEX. ____ 108

Figure 4-13 : et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour les mois d'avril à octobre. Les barres d'erreurs pour les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1. _____ 110

Figure 4-14 : Evolution a) des concentrations en ions majeurs, b) des concentrations en BTEX et en C5-C10 et c) des conductivités en phase et en quadrature (les points en noir et gris se réfèrent aux mesures sur PG1 et les points en rouge se réfèrent aux mesures sur PzC). ____ 111

Figure 4-15 : a) Concentrations en ions majeurs, b) concentrations en BTEX et C5-C10 et c) conductivité en phase en fonction de la conductivité de l'eau. d) Concentration en BTEX et C5-C10 en fonction de la conductivité en quadrature (les points en noir et gris se réfèrent aux mesures effectuées sur PG1 et les points en rouge se réfèrent aux mesures effectuées sur PzC). _____ 113

Figure 4-16 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour un milieu saturé avec et sans oxydant. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1. _____ 116

Figure 4-17 : Schéma du dispositif pour les mesures PPS sur les hydrocarbures en laboratoire.	119
Figure 4-18 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en colophane croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du pic de déphasage.	121
Figure 4-19 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile de silicone croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du pic de déphasage.	122
Figure 4-20 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile de paraffine croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du pic de déphasage.	123
Figure 4-21 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile industrielle croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05.	125
Figure 4-22 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en eau et en hydrocarbures non mouillants. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture.	126
Figure 4-23 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile pétrolière non dégradée F croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1.	139
Figure 4-24 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile pétrolière partiellement dégradée B croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1.	141
Figure 4-25 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en huile pétrolière à deux stades de dégradation. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture.	142
Figure 5-1 : Logs géologique et carte piézométrique (novembre 2012).	152
Figure 5-2 : Schéma conceptuel de la géologie et de l'hydrogéologie avant la contamination.	153
Figure 5-3 : Schéma conceptuel de la répartition de la contamination.	154

Figure 5-4 : Carte d'extension de la phase flottante en 2010 et des dispositifs de remédiation. _____	155
Figure 5-5 : Paramètres physicochimiques des eaux de la nappe en mai 2012. _____	156
Figure 5-6 : Localisation des prospections géophysiques : profils de résistivité et chargeabilité électrique, sondages de PPS, profils géoradar et profils de sismique réfraction. _	159
Figure 5-7 : Radargramme du profil SMC A _{gpr} avant migration. Les profondeurs sont les profondeurs réelles après migration. Les points rouges indiquent la localisation du haut des pipelines. _____	160
Figure 5-8 : Radargramme du profil SMC L avant migration. Les profondeurs sont les profondeurs réelles après migration. Des réflecteurs ont été marqués à l'aide de lignes orange. _____	161
Figure 5-9 : Modèles de vitesse des ondes S obtenus après inversion (Pasquet, 2013). ____	163
Figure 5-10 : Cheminement de la prospection EM31. _____	164
Figure 5-11 : Cartographie d'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction. _____	165
Figure 5-12 : Schéma de disposition des câbles d'injection et de mesure pour l'acquisition des tomographies de résistivité et chargeabilité. _____	167
Figure 5-13 : Comparaison des résultats acquis à l'aide des dispositifs WS et WSR a) sections de résistivité b) sections de chargeabilité c) sections de chargeabilité normalisée. Les croix noires correspondent à la localisation (abscisse et pseudo-profondeur) des données. ____	169
Figure 5-14 : Comparaison des résultats acquis avec des temps totaux d'intégration de 2 et 8 s a) sections de résistivité b) sections de chargeabilité c) sections de chargeabilité. _____	171
Figure 5-15 : a) Pseudo-section de résistivité apparente. Sections de résistivité inversée et erreurs associées pour les logiciels b) Res2DInv, c) Em2DInv et d) ERTLab. _____	174
Figure 5-16 : a) Pseudo-section de chargeabilité apparente. Sections de chargeabilité inversée et erreurs associées pour les logiciels b) Res2DInv, c) Em2DInv et d) ERTLab. ____	176
Figure 5-17 : Sections de résistivité vraie des profils SMC A à SMC L. _____	179
Figure 5-18 : Carte des résistivités moyennes du site 1 sur l'épaisseur 0-10 m issue de l'interpolation des sections de résistivité inversée. _____	180
Figure 5-19 : Sections de chargeabilité vraie des profils SMC A à SMC F. _____	181
Figure 5-20 : Sections de chargeabilité normalisée des profils SMC A à SMC F. _____	182
Figure 5-21 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS1. _____	186
Figure 5-22 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS2 _____	186

Figure 5-23 : Résistivité et déphasage en fonction de la distance $AB/2$ pour les sondages PPS2 et PPS3. Les traits pointillés représentent les modèles de résistivités inversées. _____	187
Figure 5-24 : Résistivité, déphasage et conductivité en quadrature en fonction de la fréquence de PPS2 et PPS3 pour la distance $AB/2=10$ m. _____	188
Figure 5-25 : Résistivité, déphasage et conductivité en quadrature en fonction de la fréquence de PPS2 et PPS3 pour la distance $AB/2=25$ m. _____	189
Figure 5-26 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS2 et modèle CR1DInv 3 couches. _____	192
Figure 5-27 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS3 et modèle CR1DInv 3 couches. _____	193
Figure 6-1 : Occupation du site. _____	214
Figure 6-2 : Implantation des piézomètres sur le site et logs géologiques simplifiés associés. Les profondeurs indiquées sont les profondeurs maximales atteintes. _____	217
Figure 6-3 : Carte piézométrique réalisée en avril 2011. _____	218
Figure 6-4 : Implantation des ouvrages de la barrière hydraulique, localisation de la zone source, concentrations en hydrocarbures dissous (BTEX, C5-C10, C10-C40) et conductivité des eaux en août 2012. _____	219
Figure 6-5 : Localisation des profils de tomographie de résistivité électrique. _____	221
Figure 6-6 : Sections de résistivité vraie des profils 1 à 4. _____	223
Figure 6-7 : Sections de résistivité du profil 3 acquises avec les protocoles Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle. _____	227
Figure 6-8 : a) Modèle de résistivité vraie sans structure conductrice en surface ; b et c) pseudo-sections ; d) section de résistivité inversée. _____	228
Figure 6-9 : a) Modèle de résistivité vraie avec une structure conductrice en surface ; b et c) pseudo-sections ; d et e) section de résistivité inversée. _____	229
Figure 6-10 : Localisation du profil de tomographie de résistivité électrique utilisé pour le monitoring. _____	233
Figure 6-11 : Schéma des électrodes fixes installées sur le site. _____	233
Figure 6-12 : Mesures de température à plusieurs profondeurs au niveau de PG2 pour les mois de mai, juin et juillet. _____	235
Figure 6-13 : a) Evolution des températures et résistivités mesurées sur les eaux de PG1, résistivités du milieu modélisées et moyenne des résistivités inversées entre les profondeurs de 5.5 et 6.5 m entre les mois de février et septembre, b) températures et résistivités mesurées sur les	

eaux de PG1, résistivités du milieu modélisées en fonction de la moyenne des résistivités inversées entre les profondeurs de 5.5 et 6.5 m. _____	237
Figure 6-14 : Sections de résistivité vraie des mois de janvier à octobre _____	240
Figure 6-15 : Sections de résistivité vraie du mois de janvier et variations de résistivité des mois de février au mois d'octobre par rapport au mois de janvier. Le trait pointillé indique une différence de résistivité de $\pm 40\%$ et le trait continu indique respectivement une différence de résistivité de $\pm 100\%$ (fin) ou 200% (gras). _____	241

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Comparaison des principes des logiciels Res2DInv, Em1DInv et ERTLab utilisés pour l'inversion des tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique. _____	26
Tableau 2-2 : Valeurs usuelles des variables a et m dans la première loi d'Archie. _____	46
Tableau 2-3 : Valeurs de permittivité diélectriques relatives usuelles. _____	56
Tableau 4-1 : Composition ionique moyenne de l'eau du robinet. _____	93
Tableau 4-2 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en argile ; surface spécifique et capacité d'échange cationique des argiles. _____	100
Tableau 4-3 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en matière organique _____	106
Tableau 4-4 : Composition de l'eau utilisée pour l'étude de l'influence d'une solution oxydante. _____	115
Tableau 4-5 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en eau et en hydrocarbures non mouillants. _____	127
Tableau 4-6 : Fréquence du pic de déphasage et taille de grain modélisée pour différentes saturations en hydrocarbures « simples ». _____	129
Tableau 4-7 : Résultats laboratoire de PPT (résistivité, chargeabilité et chargeabilité normalisée) et conductivité en quadrature sur un milieu sableux, en utilisant différentes saturations en huile pétrolière F non dégradée. _____	140
Tableau 4-8 : Résultats laboratoire de PPT (résistivité, chargeabilité et chargeabilité normalisée) et conductivité en quadrature sur un milieu sableux, en utilisant différentes saturations en huile pétrolière B partiellement dégradée. _____	142
Tableau 4-9 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en huile pétrolière non dégradée. _____	143

Tableau 4-10 : Evolution des conductivités en phase et en quadrature avec l'augmentation de la teneur en huile pour les hydrocarbures en phase pure étudiés, et pour les huiles étudiées dans les travaux de Schmutz <i>et al.</i> (2010) et de Revil <i>et al.</i> (2011).	146
Tableau 5-1 : Position et profondeur des pipelines sur le profil SMC A _{gpr}	160
Tableau 5-2 : Résumé des acquisitions de résistivité et de chargeabilité ; 'a' est l'espace inter-électrodes le plus petit.	166
Tableau 5-3 : Comparaison du filtrage des données de résistivité apparente et de chargeabilité apparente pour les protocoles WS et WSR.	168
Tableau 5-4 : Filtrage des tomographies de résistivité apparente et de chargeabilité apparente des profils SMCA à SMCL.	177
Tableau 5-5 : Erreurs RMS associées aux inversions Res2DInv pour les profils SMC A à SMC L.	178
Tableau 5-6 : Récapitulatif des mesures PPS réalisées sur le site 1 : distance AB et MN du quadripôle et fréquence minimale f_{min} mesurée pour chaque quadripôle.	183
Tableau 5-7 : Modèles de résistivité issus de l'inversion QWSELN pour les sondages PPS1 et PPS3 (zone contaminée), PPS2 et PPS4 (zone non contaminée)	184
Tableau 5-8 : Inversion Cr1DInv des sondages PPS2, PPS3 et PPS4 ; paramètres Cole-Cole d'entrée et de sortie de l'inversion.	190
Tableau 6-1 : Valeurs de conductivité hydraulique des piézomètres Pt2, PG1, PG3 et PzD mesurées à l'aide de la technique du « slug test ».	218
Tableau 6-2 : Filtrage des tomographies de résistivité électrique et erreurs RMS associées à l'inversion des profils 1 à 4.	222
Tableau 6-3 : Valeurs « nominales » de résistivité électrique des différentes lithologies	222
Tableau 6-4 : Filtrage des tomographies de résistivité électrique et erreurs RMS associées à l'inversion du profil 3 à l'aide des protocoles Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle.	226
Tableau 6-5 : Filtrage des tomographies de résistivité électrique et erreurs RMS associées à l'inversion des profils de monitoring des mois de janvier à octobre.	235
Tableau 6-6 : Températures et résistivités mesurées sur les eaux de PG1 ; résistivités du milieu modélisées ; moyenne des résistivités inversées entre les profondeurs de 5.5 et 6.5 m pour les mois de février à septembre.	237

Liste des annexes

Annexe 1 : Equations constitutives de la diffusion du courant électrique.	266
---	-----

Annexe 2 : Cable arrangement to reduce EM coupling effects in spectral induced polarization studies. Schmutz <i>et al.</i> , en attente de publication dans Geophysics. _____	268
Annexe 3 : How to achieve stable and easy to use unpolarizable electrodes: reliability and evolution with time of four handmade electrodes, Blondel <i>et al.</i> , soumis dans Measurement Science and Technology. _____	278
Annexe 4 : Voies métaboliques de la dégradation du cycle aromatique : cas du benzène (Soltani, 2004). _____	287
Annexe 5 : Planche photographique du site affecté par la pollution massive. _____	288
Annexe 6 : Principe et mise en œuvre de la sismique réfraction. _____	289
Annexe 7 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité des profils SMC A à SMC L. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971). _____	292
Annexe 8 : Pseudo-sections de chargeabilité apparente après filtrage des données de résistivité et de chargeabilité des profils SMC A à SMC F. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971). _____	293
Annexe 9 : Sections de sensibilité des profils SMC A à SMC L. _____	294
Annexe 10 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles des sondages PPS3 et PPS4. _____	296
Annexe 11 : Modèles minimum et maximum de résistivité issus de l'inversion QWSELN pour les sondages PPS1, PPS2, PPS3 et PPS4. _____	297
Annexe 12 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité des profils 1 à 4. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971). _____	298
Annexe 13 : Sections de sensibilité des profils 1 à 4. _____	299
Annexe 14 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité du profil 3 acquis à l'aide des dispositifs Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971). _____	301
Annexe 15 : Sections de sensibilité du profil 3 acquis à l'aide des dispositifs Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle. _____	302
Annexe 16 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité des profils acquis entre les mois de janvier et d'octobre. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971). _____	303
Annexe 17 : Sections de sensibilité des profils acquis entre les mois de janvier et d'octobre. _____	304

Constantes et unités

a	Coefficient de saturation de la loi d'Archie (1942)	/
\vec{B}	Champ d'induction magnétique	T=kg.A ⁻¹ .s ⁻²
$\beta_{(+)}$	Mobilité de l'ion dans l'eau	m ² .s ⁻¹ .V ⁻¹
c	Vitesse de la lumière	3.10 ⁸ m.s ⁻¹
d	Diamètre moyen du grain	m
D^{DCE}	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
ΔV	Différence de potentiel	V
e	Charge élémentaire de l'électron	1,60217657.10 ⁻¹⁹ C
\vec{E}	Vecteur champ électrique	V.m ⁻¹
ε	Permittivité diélectrique	F.m ⁻¹
ε_0	Permittivité diélectrique du vide	8.85.10 ⁻¹² F.m ⁻¹
ε_r	Permittivité diélectrique relative	/
f	Fréquence	Hz
F	Facteur de formation	/
θ	Déphasage	rad
ϕ	Porosité	/
\vec{H}	Champ magnétique	A.m ⁻¹
I	Intensité du courant	A
I'	Force ionique de l'eau	mol.m ⁻³
\vec{j}	Vecteur densité de courant	A.m ⁻²
k	Nombre d'onde	/
k_B	Constante de Boltzmann	1.381.10 ⁻²³ J.K ⁻¹
K	Facteur géométrique	m
μ	Perméabilité magnétique	H.m ⁻¹
μ_0	Perméabilité magnétique du vide	4 π 10 ⁻⁷ H.m ⁻¹
μ_r	Perméabilité magnétique relative	/
M_a	Chargeabilité au sens de Seigel (1959)	mV.V ⁻¹
m	Chargeabilité intrinsèque au sens de Pelton <i>et al.</i> (1978)	/
M	Chargeabilité apparente intégrée	ms
M_n	Chargeabilité normalisée	ms.S.m ⁻¹

N	Nombre d'induction	/
N_A	Nombre d'Avogadro	$6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ς	Densité de charges électriques	$\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$
ϱ	Résistivité électrique	$\Omega \cdot \text{m}$
R	Résistance électrique	Ω
σ	Conductivité électrique	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
t	Temps	s
T	Température	K
τ	Temps de relaxation	s
χ_D	Longueur de Debye	m
ω	Vitesse angulaire ($\omega=2\pi f$)	$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$

Introduction

Les sites pollués constituent une source de risque majeur vis-à-vis de la santé humaine. En effet, un grand nombre de polluants sont cancérigènes et mutagènes¹ et peuvent être inhalés ou ingérés. A titre d'exemple, Rodriguez-Trigo *et al.* (2010) ont mis en évidence une évolution de l'ADN des pêcheurs qui avaient participé au nettoyage des côtes suite à la marée noire du Prestige. Aussi, la réhabilitation des sites pollués est un des enjeux environnementaux et sociétaux majeur puisqu'elle permettra de restaurer la qualité des milieux afin de les rendre utilisables par les populations.

En France en 2013, 43 % des sites pollués, soient environ 1600 sites, le sont entre autres aux hydrocarbures². La législation française oblige à la mise en place d'une démarche de diagnostic des sites pollués, afin de déterminer la localisation de la source de pollution, de quantifier la pollution et d'identifier les vecteurs de transfert susceptibles d'impacter les usagers (note du 8 février 2007). Les études de diagnostic prévoient classiquement l'emploi des méthodes d'investigations ponctuelles, avec l'analyse des paramètres physico-chimiques des sols et des eaux souterraines. Ces méthodes présentent cependant certains inconvénients, notamment d'être coûteuses, tant pour la mise en place des méthodes de prélèvement que pour les analyses, et de fournir une résolution spatiale et temporelle limitée, ce qui incite au développement de méthodes complémentaires (Kastner *et al.*, 2012).

La géophysique de subsurface constitue un axe de développement pertinent dans la problématique des sites et sols pollués en appui aux méthodes « classiques » : la géophysique met en œuvre un ensemble de méthodes indirectes et non destructives qui fournissent des informations sur la répartition spatiale de paramètres physiques du sous-sol pouvant être modifiés par la présence de contaminants (ADEME, 1997), et ce pour un coût restreint (Vogelsan, 1995). Néanmoins, les paramètres géophysiques mesurés (résistivité électrique, permittivité diélectrique...) ne peuvent pas être directement reliés aux paramètres chimiques (concentration en polluants...). Aussi, les méthodes géophysiques ne se suffisent pas à elles-mêmes. C'est leur mise en œuvre conjointe avec les mesures « classiques » qui peut améliorer la qualité des diagnostics.

Les travaux de la présente thèse ont été réalisés dans le cadre d'un financement CIFRE entre l'ENSEGID (EA 4592) et la société GEOSCOPE, et en partenariat avec le bureau d'étude TERE0. Le bureau d'étude TERE0, spécialisé dans le diagnostic et le suivi de sites pollués,

¹ Fiches ineris.fr

² basol.developpement-durable.gouv.fr

souhaite intégrer dans sa démarche de diagnostic de site la géophysique développée par la société GEOSCOPE.

Le développement des méthodes géophysiques pour l'étude des pollutions hydrocarbonées s'est notamment porté ces dernières décennies sur les méthodes géoélectriques. Ces méthodes présentent l'avantage de pouvoir mesurer plusieurs paramètres différents dont l'analyse conjointe peut être discriminante concernant la présence et la nature de la contamination (e.g. Deceuster et Kaufmann, 2012). De plus, ces méthodes peuvent être mises en œuvre aussi bien à l'échelle du terrain que du laboratoire. Cette procédure permet de comprendre en laboratoire l'influence des différents facteurs influençant la réponse géoélectrique, ainsi que les mécanismes de réponse associés, afin d'aboutir à une interprétation plus fiable des mesures sur le terrain. Des mesures ponctuelles peuvent également être réalisées sur des échantillons prélevés directement sur le terrain.

Des mesures en laboratoire ont montré la pertinence des mesures géoélectriques pour détecter et différencier différents types d'hydrocarbures (e.g. Revil *et al.*, 2011), voire l'influence de leur biodégradation (e.g. Abdel Aal *et al.*, 2004). La mise en œuvre sur le terrain a notamment permis de localiser des hydrocarbures présents en phase flottante (e.g. Benson *et al.*, 1997) ou de mettre en évidence des phénomènes de biodégradation (e.g. Atekwana et Atekwana, 2010). Les différentes études menées ont toutefois montré une grande diversité des réponses géophysiques aussi bien selon le type de contaminant que selon le type de milieu affecté par la contamination. L'intérêt des méthodes géoélectriques dans la thématique des sites et sols pollués ne se limite pas à la localisation des contaminations ou de l'effet de leur dégradation, elles permettent également de s'intéresser à d'autres aspects de l'étude des sites et sols pollués. Des développements récents ont notamment porté sur la détermination de la perméabilité des sols (e.g. Weller *et al.*, 2010), paramètre qui peut être utile pour la compréhension de la dynamique de transfert des pollutions dans la zone saturée. Une autre thématique émergente est le suivi de la dépollution à l'aide du monitoring géoélectrique, c'est-à-dire le suivi dans le temps des paramètres géoélectriques. En effet, à l'heure actuelle, l'efficacité et le rayon d'action d'une remédiation sont rarement évalués *in situ*. A l'heure actuelle, seules quelques études géophysiques *in situ*, ont permis de définir l'influence et/ou le rayon d'action de la technique de dépollution mise en œuvre (LaBrecque *et al.*, 1996 ; Chambers *et al.*, 2010).

L'objectif principal de ce travail de thèse est de contribuer au développement des méthodes géoélectriques, notamment la polarisation provoquée, pour la caractérisation des sites et sols

pollués aux hydrocarbures, aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle de sites impactés par une pollution hydrocarbonée. En effet, en parallèle des mesures *in situ*, des études complémentaires doivent être menées à l'échelle du laboratoire pour définir la réponse géoélectrique attendue selon le type de contaminant hydrocarboné, et comprendre les mécanismes de réponse associés. Il est également important de définir des seuils de concentration à partir desquels des composés hydrocarbonés modifient le signal géoélectrique. Des études *in situ* sont également nécessaires pour valider la pertinence des observations de laboratoire. Les limites d'utilisation *in situ* des méthodes géoélectriques doivent être précisées en tenant compte à la fois des aspects instrumentaux ainsi que du contexte environnant.

Le contexte général des sites et sols pollués en France est présenté dans un premier chapitre afin de définir le contexte législatif, d'identifier les sources d'erreur des méthodes de diagnostic classiques et pour préciser l'intérêt de l'utilisation conjointe de la géophysique.

Le deuxième chapitre expose l'origine des signaux mesurés avec les méthodes géoélectriques, ainsi que les principes de mesure et la mise en œuvre des différentes techniques employées dans le cadre de cette thèse.

Le troisième chapitre s'emploie à présenter les hydrocarbures, à faire un état de l'art de leur comportement dans les eaux et les sols et de leur impact sur les mesures géophysiques, de l'échelle du laboratoire à l'échelle du terrain.

Des mesures en milieu contrôlé sont nécessaires pour comprendre quels sont les facteurs qui influencent les mesures de polarisation provoquée, et dans quelles proportions. Le quatrième chapitre présente les mesures de polarisation provoquée réalisées en laboratoire, dans une première partie sur différents constituants du sol (sable, argile, matière organique), puis dans les parties suivantes sur la réponse de pollutions hydrocarbonées.

Le cinquième chapitre porte sur un cas d'étude : un site pollué massivement aux hydrocarbures, soumis à la biodégradation. L'objectif est d'apprécier l'impact de la pollution et d'évaluer son évolution dans le temps liée à la biodégradation.

Afin de confronter la méthode de résistivité électrique classique à un site d'étude « classique » pour un bureau d'ingénierie, des investigations ont été réalisées sur un site situé en zone urbaine. Le sixième chapitre vise à définir l'intérêt de la méthode de résistivité électrique de surface dans ce type de contexte ainsi que les limitations de cette méthode inhérentes à ce type de site.

**Chapitre 1 : Contexte général des sites
pollués en France et place de la
géophysique**

Les activités humaines utilisent et rejettent des composés qualifiés de polluants : ces composés, présents dans les sols et les eaux induisent des impacts négatifs sur l'environnement. Chaque pollution, généralement issue d'une source locale, peut s'étendre principalement sous l'effet de la dispersion par l'air ou par les eaux percolant dans les sols.

La prise de conscience de la nocivité des polluants a été majoritairement occasionnée par des problèmes de santé publique. La gestion des polluants et des sites pollués s'est ensuite structurée de façon différente selon les pays. En France, la prise de conscience de l'impact des pollutions s'est engagée dans les années 1950. Depuis, des lois et normes ont été édictées à l'échelle du pays puis à l'échelle de l'Europe afin d'encadrer la thématique des sites et sols pollués.

Dans la Directive Européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000, la pollution est définie comme « l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres dépendant directement des écosystèmes aquatiques, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier ». La pollution atteint un niveau seuil lorsqu'elle produit des dommages, des déséquilibres ou des effets nocifs et interfère avec le bien-être des organismes vivants.

1.1. Historique

En France, la problématique de la pollution des eaux est d'abord apparue dans des textes relatifs (i) à la qualité des eaux de surface destinées à la production d'eau alimentaire (Directive de juin 1975), (ii) à la protection des eaux souterraines contre les pollutions causées par certaines substances dangereuses (Directive de juin 1979) et (iii) à l'utilisation des boues d'épuration en agriculture (Directive de juin 1986).

La problématique de la pollution des sols est apparue dans des textes relatifs (i) à l'élimination des huiles usagées (Directive de juin 1975), (ii) à la mise en décharge des déchets (Directive d'avril 1999), (iii) à la législation relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution (Directive de septembre 1996). Dans le droit français, la protection des sols ne bénéficie pas d'un cadre juridique particulier. Il est nécessaire de se référer à diverses réglementations, entre autres la réglementation relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) et les réglementations relatives aux thèmes de l'air, de l'eau, des déchets, des matières fertilisantes...

Dans les années 1990, un inventaire des sites pollués a été lancé sous l'égide du ministère chargé de l'environnement. Des outils méthodologiques systématiques ont été mis en place comme l'étude historique, le diagnostic initial et l'évaluation simplifiée des risques. L'objectif était la réhabilitation systématique des sites considérés comme sensibles, en considérant leur seul niveau de pollution intrinsèque. A la fin des années 1990, la politique de gestion des risques est progressivement adaptée en fonction de l'usage grâce à la mise en place d'outils méthodologiques comme le diagnostic approfondi et l'évaluation détaillée des risques.

En 2007, des modifications notables de cette politique sont effectuées afin de chercher et traiter la source de pollution, tenir compte de l'environnement global du site pollué et se baser sur la législation sanitaire pour apprécier les risques associés à la pollution. Deux nouveaux outils sont proposés. Le premier outil prévoit une démarche d'Interprétation de l'Etat des Milieux (IEM) pour s'assurer que l'état des milieux est compatible avec des usages présents déjà fixés. Le second outil consiste à l'élaboration d'un plan de gestion qui permet d'agir aussi bien sur l'état du site que sur les usages qui peuvent être choisis ou adaptés.

Cette approche est précisée dans la note du 8 février 2007.

1.2. Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués (Note du 8 février 2007)

La démarche actuelle concernant la gestion des sites pollués suit les directives de la note du 8 février 2007 éditée par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Cette démarche est exposée sur la Figure 1-1.

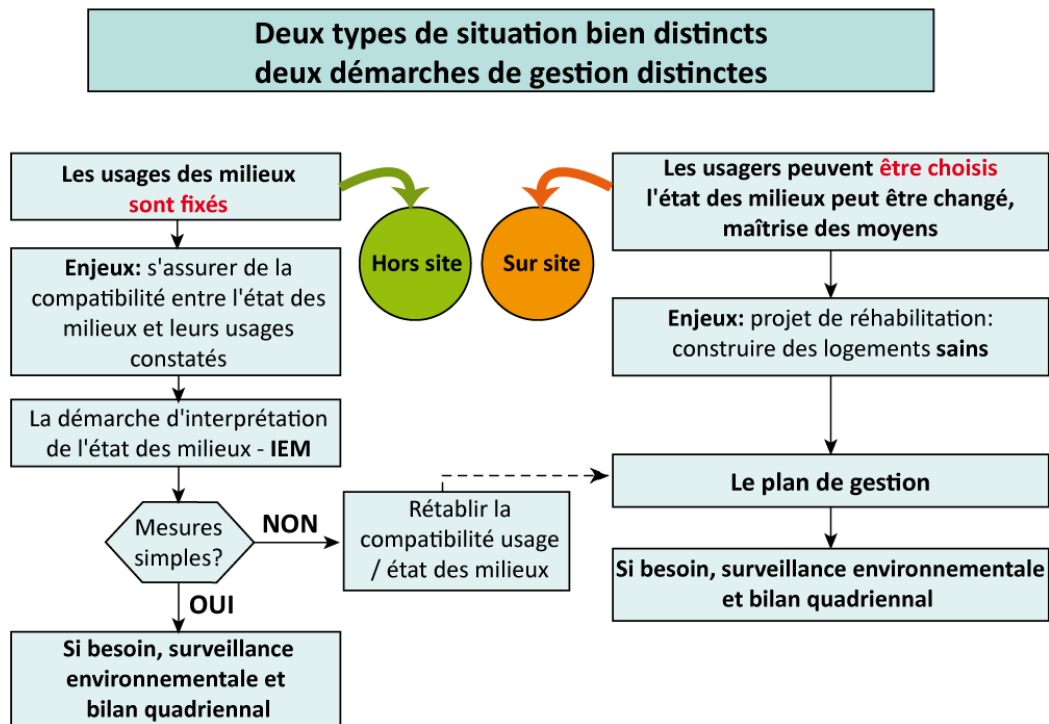


Figure 1-1 : Démarches de gestion relatives à la note de 2007³.

Plusieurs phases peuvent être définies dans ces démarches :

- construction du schéma conceptuel, découpé en trois sous-phases : identification des enjeux à protéger, diagnostic de l'état des milieux et évaluation des risques ;
- interprétation de l'état des milieux ;
- élaboration d'un plan de gestion ;
- contrôle de la mise en œuvre des plans de gestion.

Lors de la phase d'interprétation de l'état des milieux, un diagnostic du site est réalisé afin d'identifier et de quantifier la pollution éventuelle. Les méthodes utilisées lors du diagnostic sont également utilisées dans le cadre de la surveillance environnementale.

1.3. Méthodes de diagnostic

Usuellement, les diagnostics sont réalisés à partir d'analyses d'échantillons de sols et d'eaux, prélevés en surface ou en profondeur à l'aide de forages par exemple. Le diagnostic d'un site doit permettre de connaître la répartition des teneurs en polluants dans les eaux, les sols ou l'air, qui pourront être comparées aux valeurs légales acceptées vis-à-vis de l'utilisation du site. Pour cela,

³www.developpement-durable.gouv.fr

l'acquisition de données en quantité (densité) et en qualité suffisante est nécessaire à l'obtention d'un diagnostic fiable.

Cependant, des erreurs sur le diagnostic existent : elles proviennent entre autres de la localisation des points de mesure, des types d'ouvrage et des modes de prélèvements (Jeannot *et al.*, 2001). Ces erreurs découlent principalement (Figure 1-2) :

- de la stratégie d'échantillonnage : positionnement et profondeur des points d'échantillonnage par rapport à la position suspectée de la pollution ;
- de la technique d'échantillonnage : aération du sol et dégazage des volatils, dilution du polluant, répartition erronée entre fraction fine et grossière. Le choix du support d'échantillonnage (piézomètre, piézair, prélèvement de sol...) ainsi que sa mise en œuvre sont donc des paramètres importants pour réduire l'erreur d'échantillonnage.

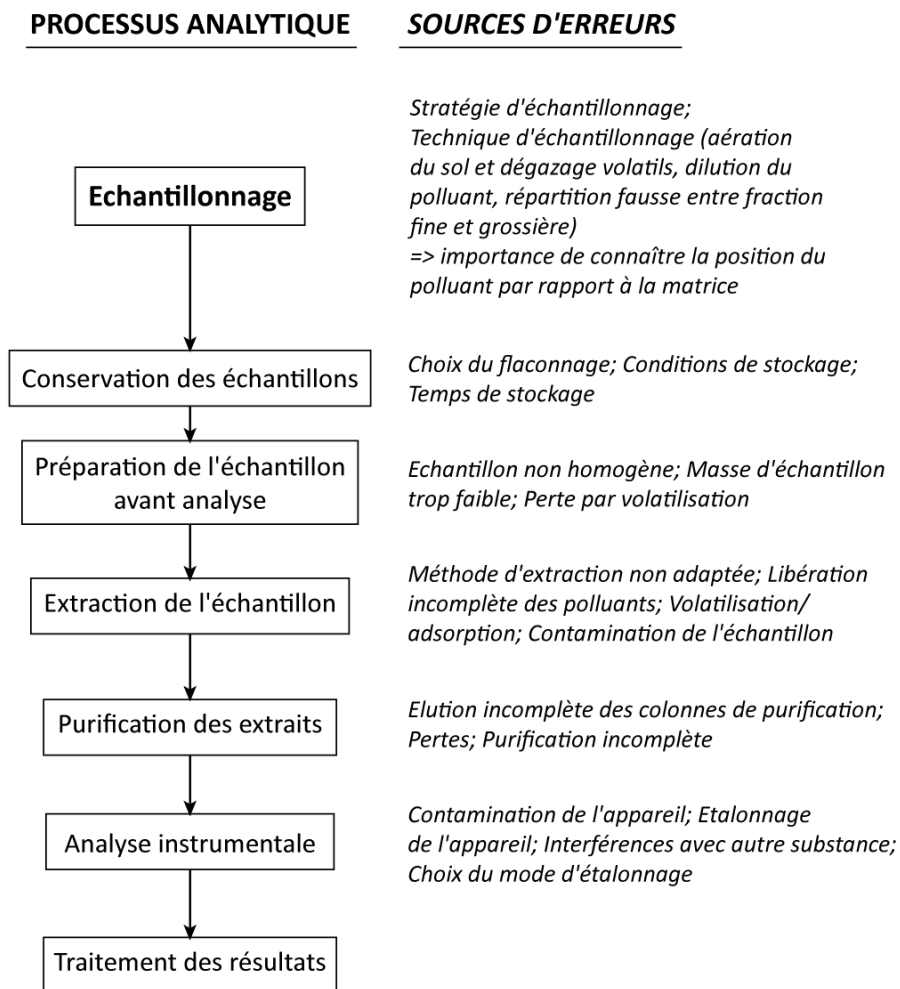


Figure 1-2 : Processus analytiques utilisés pour le diagnostic de sites pollués et sources d'erreur (Jeannot *et al.*, 2001).

Afin d'optimiser l'échantillonnage, il est important d'avoir une pré-connaissance à la fois de la position du polluant sur le site (extension latérale et profondeur) et de connaître la position du

polluant par rapport à la matrice (dissous dans la phase aqueuse, adsorbé sur la fraction fine...). Cette pré-connaissance est généralement acquise grâce (i) à l'étude historique du site qui permet de connaître la source de pollution (type, quantité, localisation à l'origine), et (ii) au contexte géologique et hydrogéologique qui donne une idée de la répartition actuelle de la pollution.

Les connaissances *a priori* restent cependant souvent lacunaires. Les points d'échantillonnage ne sont pas toujours idéalement placés et des erreurs de diagnostic peuvent en découler.

La géophysique de subsurface, qui s'intéresse aux premiers mètres du sol, s'intègre pleinement dans la phase de diagnostic de l'état des milieux. Elle peut fournir des résultats sous formes de coupes, de cartes, utiles notamment pour (i) aider à la compréhension de la géologie, de l'hydrogéologie de la subsurface (Rubin et Hubbard, 2005), et (ii) améliorer la stratégie d'échantillonnage en localisant des zones anormales, liées à la présence de contaminants (Vogelsan, 1995).

Les méthodes géophysiques, et plus spécifiquement géoélectriques, à savoir les méthodes de résistivité électrique, d'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction, de polarisation provoquée temporelle et spectrale et de géoradar ont été employées dans le cadre de ce travail de thèse. Le principe de ces méthodes est exposé dans le chapitre suivant.

**Chapitre 2 : Méthodes géoélectriques :
Paramètres mesurés, principes de mesure
et mises en œuvres**

Les paramètres utilisés pour caractériser les propriétés physiques d'un milieu sont nombreux : résistivité/conductivité électrique, permittivité diélectrique, perméabilité magnétique, densité, vitesse des ondes sismiques entre autres.

Les méthodes dites géoélectriques font appel aux deux premiers paramètres, c'est-à-dire (i) la résistivité/conductivité électrique qui fait appel au phénomène de conduction, et à la circulation des charges libres sous l'effet d'un champ électrique, et (ii) la permittivité diélectrique qui fait appel au déplacement ou à la réorientation de charges liées sous l'effet d'un champ électrique qui varie dans le temps. Les méthodes déployées dans le cadre de cette thèse sont l'électromagnétisme à faible nombre d'induction en champ proche, la méthode de résistivité électrique, les méthodes de polarisation provoquée temporelle et spectrale et la méthode géoradar.

Pour chaque méthode, l'origine des signaux ainsi que le principe de la mesure sont développés. Pour les méthodes de résistivité électrique en courant pseudo-continu et de polarisation provoquée, des modèles de description des phénomènes de conduction et de polarisation sont également présentés dans ce chapitre.

2.1. Résistivité et conductivité électrique

La conductivité électrique σ ($S.m^{-1}$) définit la capacité d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, c'est-à-dire à conduire un courant électrique. Son inverse est la résistivité électrique ρ ($\Omega.m$) :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

2.1.1. Origine des signaux pour le phénomène de conduction

Trois processus induisent le phénomène de conduction électrique :

- la conduction électronique où les électrons se déplacent. Ce type de conduction a lieu en présence de métaux : sulfures, oxydes, graphite ;
- la conduction ionique ou électrolytique liée au déplacement des ions de l'électrolyte ;
- la conduction surfacique qui s'explique par la présence d'une double couche électrique à l'interface électrolyte-grain.

La résistivité électrique varie notamment en fonction de la lithologie (Palacky, 1988), de la teneur en eau (Comparon, 2005 ; Breede *et al.*, 2012), de la nature de l'électrolyte (Slater et

Lesmes, 2002 ; Revil *et al.*, 2011 ; Kemna *et al.*, 2012), de la nature et de la quantité de métaux (Pelton *et al.*, 1978) ou de la température (Hayley *et al.* 2007 ; Zisser *et al.*, 2010).

La résistivité électrique peut être mesurée à l'aide de plusieurs méthodes, principalement (i) la méthode électromagnétique basse fréquence qui ne nécessite pas de contact entre l'appareil de mesure et le milieu, (ii) la méthode de résistivité électrique en courant pseudo-continu avec laquelle un courant électrique est injecté dans le milieu au travers d'électrodes.

2.1.2. Méthode d'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction

Pour ces méthodes, le phénomène d'induction est mis à profit seulement pour le couplage entre l'émetteur et le sol et entre le récepteur et le sol. En revanche, le phénomène d'induction est considéré comme faible dans le terrain lui-même. De ce fait, la distribution du courant dans le sol est comparable à celle engendrée par la méthode de résistivité en courant pseudo-continu.

2.1.2.1. Principe de la méthode

La méthode inductive permet de mesurer la conductivité du milieu par l'utilisation de champs électromagnétiques. Le contact direct avec le sol n'est pas nécessaire : cette méthode est rapide à mettre en œuvre et permet de couvrir de grandes superficies (McNeill, 1980 ; Vaudelet *et al.*, 2011a).

Deux bobines coplanaires sont considérées : (i) la bobine émettrice est traversée par un courant alternatif de fréquence f ; (ii) la bobine réceptrice mesure la somme des champs magnétiques primaire et secondaire. Les phénomènes physiques mis en jeu ont été mis en équations dans un ensemble de relations dites de Maxwell (1873).

La circulation de courants électriques, alternatifs ou non, dans la bobine émettrice crée un champ d'induction magnétique primaire. Ce phénomène est exprimé dans l'équation de Maxwell-Ampère :

$$\text{rot} \vec{B} = \mu \vec{j} + \mu \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \mu \sigma \vec{E} + \mu \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.2)$$

avec \vec{E} le champ électrique, \vec{B} le champ d'induction magnétique, μ la perméabilité magnétique, ε la permittivité diélectrique, \vec{j} la densité de courant et t le temps.

La variation temporelle du champ magnétique primaire crée une force électromotrice au sein des éléments conducteurs présents dans le milieu sous la forme de courants électriques de Foucault (Figure 2-1). L'équation de Maxwell-Faraday exprime ce phénomène d'induction :

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

Ces courants électriques variables dans le temps créent à leur tour un champ magnétique secondaire mesuré par la bobine réceptrice.

Les équations de Maxwell-Gauss et de Maxwell flux lient les phénomènes mesurés à leur origine :

- les charges électriques sont à l'origine du champ électrique \vec{E} (Maxwell-Gauss) :

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\zeta}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

avec ζ la densité de charges électriques ;

- les courants de charges électriques créent des dipôles magnétiques dont le flux se conserve (Maxwell flux) :

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (2.5)$$

La Figure 2-1 schématise les différentes étapes physiques du principe de la méthode électromagnétique dans un demi-espace homogène.

D'après McNeill (1980), en considérant une configuration de deux bobines coplanaires espacées d'une distance d (m), où la bobine émettrice est traversée par un courant alternatif de fréquence f , la quantité mesurée correspondant au ratio du champ magnétique secondaire H_s sur le champ magnétique primaire H_p est proportionnelle aux propriétés du milieu. Le champ primaire est calculé en l'absence d'un demi-espace sous-jacent, c'est-à-dire comme si les deux bobines étaient dans le vide. Le champ secondaire est mesuré au niveau de la bobine réceptrice lorsque les deux bobines investiguent le demi-espace homogène de conductivité σ .

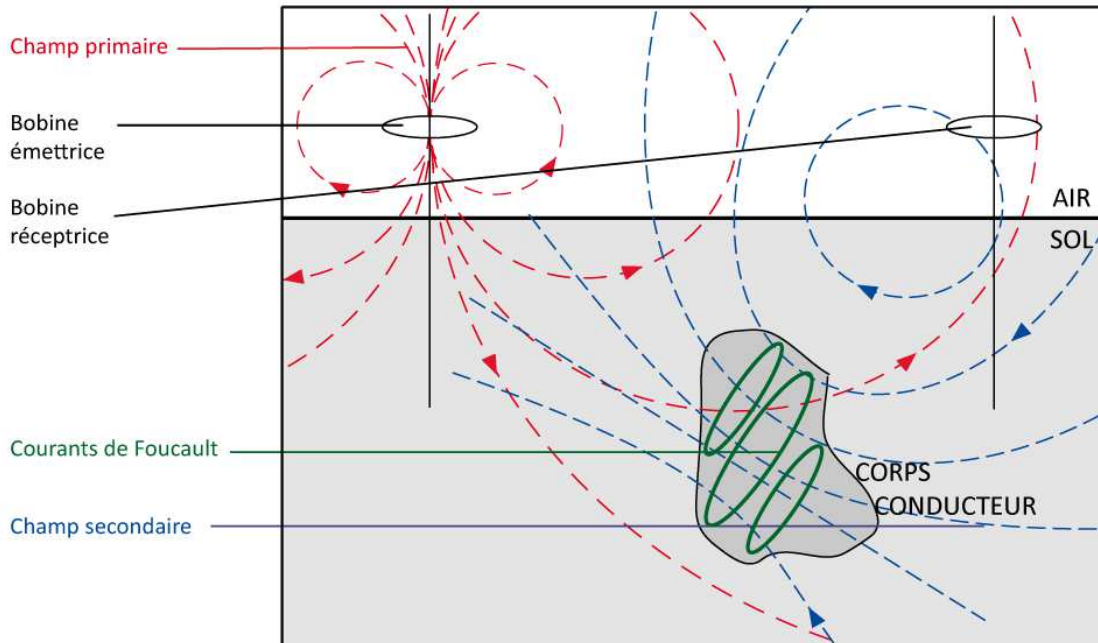


Figure 2-1 : Principe de la prospection électromagnétique (Chouteau et Giroux, 2008).

Le nombre d'induction N est défini comme le produit entre le nombre d'onde k et la distance d entre les bobines émettrice et réceptrice :

$$N = kd \quad (2.6)$$

avec k le nombre d'onde, en milieu propagatif et diffusif :

$$k = \sqrt{i\omega\mu_0\sigma - \omega^2\mu_0\epsilon_0} \quad (2.7)$$

et avec ω la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$

En milieu uniquement diffusif ($f < 100$ Hz),

$$\sigma \gg \epsilon_0\omega \quad (2.8)$$

La formulation du nombre d'onde k se simplifie :

$$k = \sqrt{i\omega\mu_0\sigma} \quad (2.9)$$

Lorsque le nombre d'induction N est faible, $N \ll 1$, l'amplitude du champ d'induction magnétique secondaire est directement proportionnelle à la conductivité du sol et le champ secondaire est en quadrature avec le champ primaire.

En choisissant à la fois les conditions d'espacement inter-bobines et la fréquence de travail pour que la condition de faible nombre d'induction soit respectée, McNeill (1980) définit la conductivité apparente σ_a :

$$\sigma_a = \frac{4\left(\frac{H_s}{H_p}\right)_{\text{quadrature}}}{\omega\mu_0 d^2} \quad (2.10)$$

La profondeur d'investigation dépend de la distance entre les bobines émettrice et réceptrice, de la fréquence utilisée, de la conductivité électrique du sol et de l'orientation du dipôle magnétique (Figure 2-2). Elle est de l'ordre de $0.7-1d$ pour un dipôle magnétique horizontal et de $1-1.5d$ pour un dipôle magnétique vertical (McNeill, 1980).

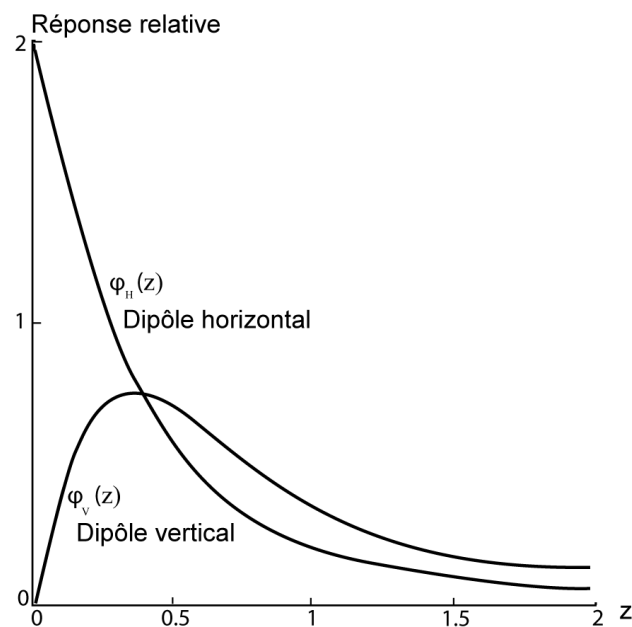


Figure 2-2 : Réponse relative d'une fine couche d'épaisseur dz située à la profondeur normalisée z (profondeur divisée par la distance inter-bobines d) en fonction de la profondeur pour les dipôles magnétiques horizontal et vertical (modifié de McNeill, 1980).

Pour les très fortes conductivités (supérieures à 1 S.m^{-1} dans le cas de l'équipement Geonics EM31) ou aux résistivités inférieures à $1 \Omega.m$, le nombre d'induction est supérieur à 1 et la condition du faible nombre d'induction n'est plus respectée. Dans ce cas, il existe une induction au sein du milieu lui-même et les courants peuvent diffuser au sein d'un objet très conducteur sous forme de courants galvaniques et non plus seulement de courants de Foucault (McNeill, 1980). Le champ d'induction magnétique secondaire n'est plus en quadrature avec le champ primaire et la relation reliant le rapport des champs en quadrature à la conductivité n'est plus

vérifiée. La composante en phase (« *in phase* ») est utilisée pour vérifier la validité de l'hypothèse du faible nombre d'induction, ainsi que pour localiser des objets métalliques enfouis. En géophysique environnementale, la composante en phase sert surtout de paramètre de filtrage : au-delà de quelques pourcents de cette valeur, les données sont considérées comme biaisées car la relation de proportionnalité qui relie le rapport des champs magnétiques à la conductivité n'est plus respectée (McNeill, 1983).

Il est à noter que la composante en phase mesurée avec la méthode d'électromagnétisme à faible nombre d'induction est différente du déphasage mesuré avec la méthode de polarisation provoquée spectrale.

2.1.2.2. Mise en œuvre

L'acquisition est faite à partir de la surface en quadrillant la zone d'étude avec une maille régulière, adaptée à la surface du terrain et au degré de résolution nécessaire pour contraindre le problème. Un système GPS⁴ peut être relié au système d'acquisition.

L'appareil utilisé est le conductimètre EM31 développé par Geonics Ltd. La distance interbobines est de 3.66 m. Afin de rester dans le cas du faible nombre d'induction pour une gamme de résistivités comprises entre 1 et 1000 Ω .m, la fréquence de l'appareil est fixée à 9800 Hz. Cette configuration permet d'atteindre une profondeur d'investigation théorique entre 3.7 et 5.5 m en dipôle magnétique vertical et entre 2.6 et 3.7 m en dipôle magnétique horizontal. Pour cet appareil, compte tenu de la résolution, la maille optimale pour réaliser l'acquisition est de l'ordre du diamètre de la demi-sphère investiguée par l'appareil, soit environ 5 m.

2.1.2.3. Traitement

Les données dont les valeurs de composante en phase sont supérieures à quelques pourcents sont filtrées. Les données de conductivité (ou de résistivité) électrique peuvent être interpolées et représentées sous forme de carte (Figure 2-3) à l'aide d'un logiciel d'interpolation tel que Surfer (Golden Software Ltd).

⁴ GPS : Global Positioning System

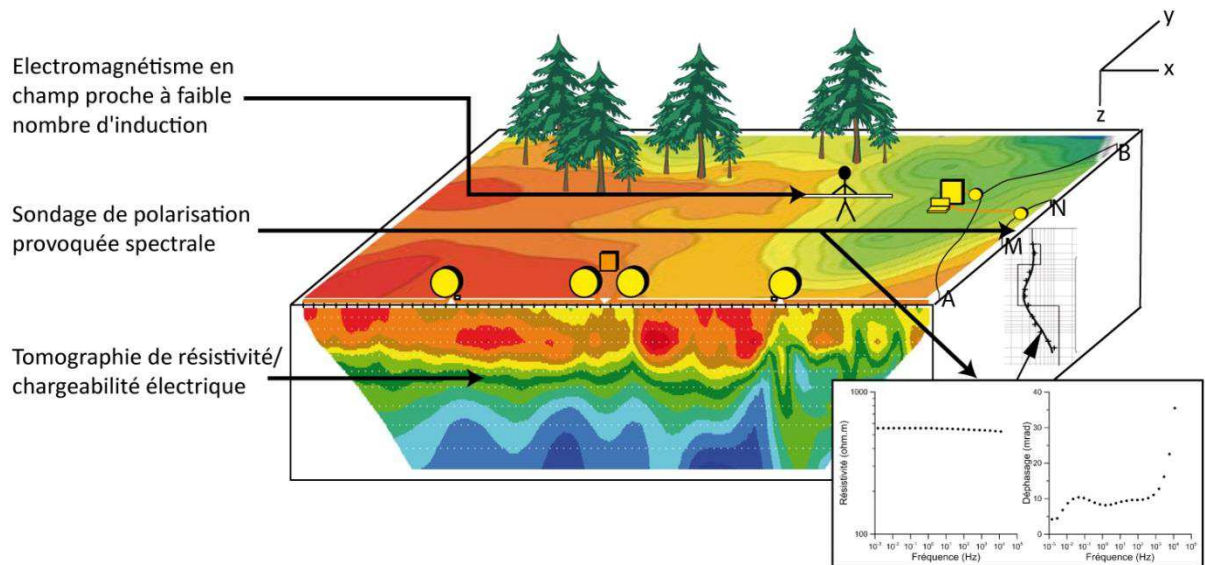


Figure 2-3 : Méthodes géophysiques employées : cartographie d'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction ; sondage de polarisation provoquée spectrale ; tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique.

2.1.3. Méthode de résistivité électrique

Le principe de la méthode de résistivité électrique repose sur la mesure de différences de potentiels électriques associés à l'injection d'un courant électrique pseudo-continu.

2.1.3.1. Principe de la méthode

Usuellement les méthodes de résistivité électrique utilisent un quadripôle formé de deux électrodes d'injection A et B pour injecter le courant et deux autres électrodes M et N pour mesurer la différence de potentiel. Les équations constitutives du courant électrique sont présentées dans l'Annexe 1. Dans le corps du manuscrit seule la forme générale de la loi d'Ohm est présentée.

La loi d'Ohm permet alors de calculer la résistance électrique R pour un conducteur :

$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad (2.11)$$

avec ΔV la différence de potentiel mesurée et I l'intensité du courant.

Dans le cas d'un milieu en trois dimensions, on fait intervenir le paramètre de résistivité ρ . Un facteur géométrique K est nécessaire pour convertir la résistance mesurée en résistivité apparente ρ_a équivalente à la réponse d'un demi-espace homogène calculée par :

$$\rho_a = K.R \quad (2.12)$$

avec

$$K = 2\pi \left(\frac{1}{\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN}} \right) \quad (2.13)$$

La résistivité mesurée est dite apparente car elle intègre les contributions de matériaux de résistivités différentes du demi-espace traversé par le courant électrique. Le volume du demi-espace pris en compte augmente avec l'écartement des électrodes. La résistivité apparente est affectée en un point situé à une abscisse généralement située au centre du dispositif, et à une pseudo-profondeur proportionnelle à la longueur du dispositif.

2.1.3.2. Dispositifs utilisés

Les dispositifs les plus couramment utilisés en géophysique environnementale sont les dispositifs dipôle-dipôle, Wenner, Wenner-Schlumberger et dans une moindre mesure Wenner Schlumberger Reverse (Figure 2-4).

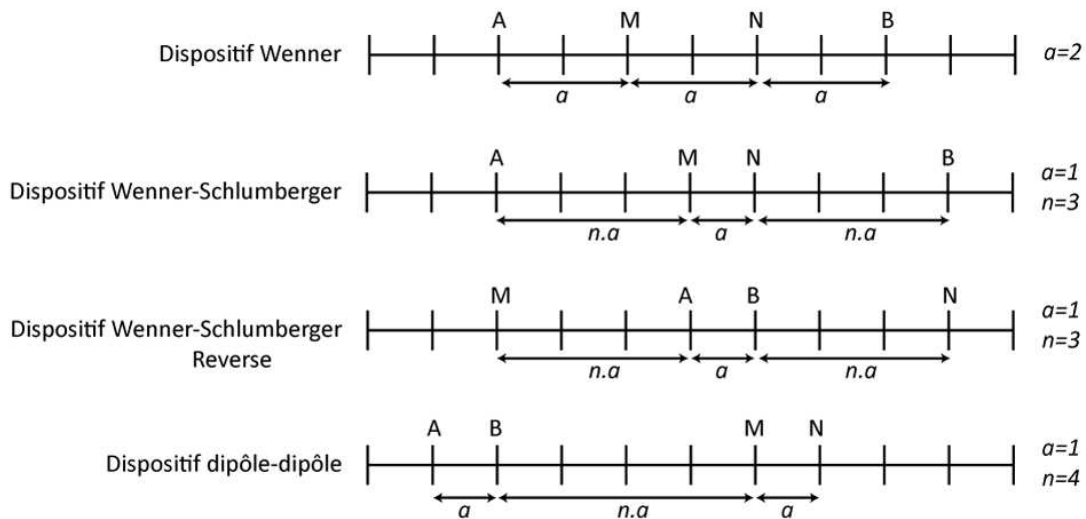


Figure 2-4 : Dispositifs généralement utilisés pour la mesure de la résistivité électrique : Wenner, Wenner Schlumberger, Wenner-Schlumberger reverse, dipôle-dipôle ; avec A et B les électrodes d'injection et M et N les électrodes de mesure.

Dans le dispositif dipôle-dipôle, le dipôle formé par les électrodes d'injection est placé d'un côté du quadripôle et le dipôle formé par les électrodes de mesure de l'autre côté. La distance entre les deux électrodes d'injection et les deux électrodes de mesure notée a , et la distance séparant ces deux dipôles est égale à $n.a$. Pour garder un rapport signal/bruit satisfaisant, il est

conseillé de garder un facteur n inférieur à 6 (Dahlin et Zhou, 2004), voire inférieur à 3 (d'après des travaux non publiés).

Le dispositif Wenner est un dispositif symétrique où les électrodes de mesure sont placées entre les électrodes d'injection. La distance entre les électrodes successives est équivalente et égale à a . Ce dispositif présente un très bon rapport signal/bruit, mais les combinaisons d'arrangement des électrodes sont restreintes.

Le dispositif Wenner Schlumberger (WS) est également un dispositif symétrique où les électrodes de mesure sont placées entre les électrodes d'injection. La distance entre les électrodes d'injection est de a et de $n.a$ entre une électrode d'injection et une électrode de potentiel. Lorsque n augmente, le rapport signal/bruit diminue. Le nombre de combinaisons possibles est supérieur à celui permis par le dispositif Wenner.

Des appareils d'acquisition multicanaux ont été développés d'un point de vue instrumental afin (i) d'injecter un courant sur un dipôle (ii) de mesurer des différences de potentiel sur plusieurs dipôles simultanément. Afin d'optimiser l'option multicanal qu'offrent ces appareils, le dispositif Wenner Schlumberger Reverse (WSR) peut être utilisé : ce dispositif correspond à un dispositif WS dont les électrodes d'injection et de mesure sont interverties : les électrodes d'injection sont placées entre les électrodes de mesure. Le rapport signal/bruit du dispositif WSR est cependant moins bon que celui du dispositif WS, les électrodes de mesure étant davantage éloignées l'une de l'autre et la taille du dipôle d'injection plus petit que dans le cas du dispositif WS.

Les dispositifs asymétriques qui nécessitent de placer une ou deux électrodes à l'infini comme les dispositifs pôle-dipôle ou pôle-pôle sont plus sensibles aux bruits électromagnétiques et telluriques. Ces bruits étant courants sur les sites urbains, ce type de dispositif n'a pas été utilisé.

2.1.3.3. Sensibilité des dispositifs

Les caractéristiques de l'information collectée avec les différents dispositifs varient suivant l'agencement des électrodes (Dahlin et Zhou, 2004). La sensibilité de la mesure en un point par rapport à une variation des propriétés électriques du terrain peut être étudiée pour chaque dispositif. La sensibilité permet de savoir dans quelle mesure une variation de la résistivité vraie dans une région va influencer la mesure de la différence de potentiel. Plus la valeur de sensibilité est grande, plus l'influence d'une variation de la résistivité est importante.

Selon le dispositif employé, la sensibilité varie (Figure 2-5). De façon générale, la sensibilité est forte à proximité des électrodes, ce qui signifie qu'un objet situé à proximité de celles-ci aura un impact important sur les mesures de potentiel. Avec l'écartement des électrodes, les

différences de sensibilité s'amplifient entre les différents dispositifs. Les régions de sensibilité peuvent être positives ou négatives.

Le dispositif Wenner montre des contours des valeurs de sensibilité quasiment horizontaux au centre du dispositif, ce qui le rend performant pour la résolution verticale. Au contraire, le dispositif dipôle-dipôle montre des contours des valeurs de sensibilité quasiment verticaux de part et d'autre du quadripôle, ce qui le rend sensible aux évolutions latérales de résistivité. Il est à noter que pour ce dispositif, la sensibilité maximale est mesurée entre les deux dipôles d'injection et de mesure. Il est déconseillé de trop augmenter l'écartement entre les dipôles, c'est-à-dire utiliser un facteur n trop important (Figure 2-4). Le dispositif WS présente un compromis entre ces deux dispositifs, avec des contours des valeurs de sensibilité ni horizontaux ni verticaux (Marescot, 2004).

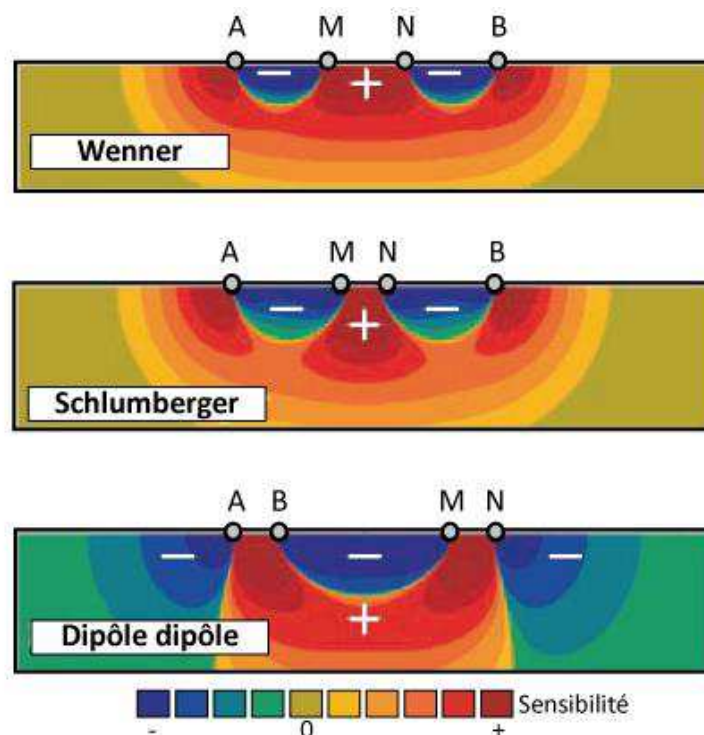


Figure 2-5 : Sensibilité des dispositifs Wenner, Wenner Schlumberger et dipôle dipôle (modifié de Dahlin et Zhou, 2004).

2.1.3.4. Mise en œuvre

La mise en œuvre de cette méthode sur le terrain peut notamment se faire sous la forme de sondages électriques ou de tomographies de résistivité électrique (Figure 2-3).

Sondage de résistivité électrique

Le sondage de résistivité électrique permet de mesurer la distribution des résistivités sur une verticale. Il est réalisé avec des quadripôles d'électrodes, composés de deux électrodes

d'injection et deux électrodes de mesure. Le dispositif reste centré sur le même point et les dimensions du quadripôle sont progressivement augmentées afin d'augmenter la profondeur d'investigation. Ainsi, les courants pénètrent de plus en plus profondément dans le sol et traversent des couches de plus en plus profondes. La résistivité électrique apparente est alors affectée par un nombre de plus en plus grand de couches géoélectriquement différentes. Le sondage permet de mettre en évidence les changements des propriétés électriques du sol sur une verticale (Figure 2-3).

Cette méthode n'est valable que lorsque les variations latérales de résistivité sont faibles sur la longueur du dispositif déployé.

Tomographie de résistivité électrique

Classiquement, afin de réaliser un panneau de tomographie de résistivité électrique, une série d'électrodes est implantée sur une ligne droite avec un espacement inter-électrodes constant. De même que pour le sondage de résistivité électrique, en faisant appel à un quadripôle de mesure de plus en plus étiré, la profondeur d'investigation augmente. Cet allongement de la longueur du quadripôle associée à une translation latérale de celui-ci permet l'obtention d'une pseudo-section de résistivités électriques apparentes du sous-sol (Figure 2-3). La profondeur d'investigation maximale est atteinte lorsque le quadripôle se déploie sur la longueur maximale du dispositif installé.

A partir des pseudo-sections de résistivités apparentes, il est possible de calculer la matrice de sensibilité pour l'ensemble de la pseudo-section (Marescot, 2004). Plus la valeur de sensibilité est grande, plus la valeur de résistivité du modèle obtenu après inversion sera fiable. La prise en compte de la sensibilité permet d'évaluer la fiabilité des résultats obtenus.

Matériel et appareillage utilisés pour les mesures sur le terrain

Nous avons réalisé les mesures de résistivité électrique à l'aide d'un équipement Terrameter SAS 4000 développé par ABEM.

Le Terrameter permet l'acquisition de sondages de résistivité électrique. Lorsque le Terrameter est couplé avec son système LUND, des profils de tomographies de résistivités électriques peuvent être acquis de manière automatique sur 64 électrodes.

Le contact entre les électrodes et le sol peut être amélioré en arrosant les électrodes avec de l'eau saturée en NaCl et en ajoutant une boue d'argile autour de l'électrode. Cette boue d'argile (de type bentonite) permet également d'éviter une évaporation trop rapide de l'eau. Les mesures de résistivité électrique se font à l'aide d'électrodes métalliques, aussi bien pour l'injection que pour la mesure.

2.1.3.5. Filtrage et inversion des données de résistivité électrique

Filtrage

Les données dont la différence de potentiel mesurée est inférieure à 0.1 mV sont supprimées, le rapport signal/bruit étant considéré comme trop faible. Une suppression des données de résistivité apparente sur une pseudo-section est effectuée à l'aide du logiciel Res2DInv (Loke et Barker, 1996) en utilisant l'option « *exterminate bad datum points* ». Cette option permet de visualiser les données de résistivité apparente sous la forme de profils pour chaque niveau de données⁵. Les points qui présentent des valeurs de résistivités apparentes manifestement beaucoup plus faibles ou plus fortes que les points voisins situés sur le même niveau de données sont supprimés. Ces sauts des valeurs de résistivités apparentes peuvent être dus à un mauvais contact entre l'électrode et le sol, ou à des problèmes de courts-circuits lorsque les conditions sont très humides (Manuel Res2DInv).

Principe de l'inversion

Pour le sondage et la tomographie de résistivité électrique, le traitement consiste, après filtrage des données anomaliques, à utiliser des processus d'inversion mathématique pour accéder aux distributions de résistivités « vraies » à partir de la distribution des résistivités apparentes mesurées.

Les résistivités apparentes correspondent aux valeurs de résistivités électriques obtenues en tenant compte de la contribution volumique de toutes les portions du milieu traversé par le courant électrique en fonction de la distance du point de mesure au point d'injection. Afin de passer de l'espace des mesures (résistivités apparentes sur le sondage ou la pseudo-section) à l'espace des paramètres physiques (résistivités électriques en chaque point d'une verticale ou d'une section), il est nécessaire de réaliser une inversion des données. Le résultat est un modèle de résistivités, dites vraies ou interprétées, qui est une représentation mathématique de la distribution de ces résistivités dans le sous-sol.

Le problème direct, c'est-à-dire le calcul des résistivités apparentes à partir des résistivités vraies ponctuelles peut être résolu relativement aisément (Pessel, 2001). En revanche, le problème inverse, c'est-à-dire la reconstruction d'un modèle de résistivités vraies à partir de données de résistivité apparente mesurées sur un objet, est soumis à la difficulté de la non-unicité de la solution. Plusieurs raisons expliquent cette difficulté (Pessel, 2001 ; Marescot, 2004) : les équations qui permettent de résoudre le problème inverse sont non-linéaires et le nombre de données disponibles est inférieur au nombre de paramètres du modèle et ne permettent pas de

⁵ Un niveau de données correspond à une taille de dispositif et donc à une pseudo-profondeur d'investigation

donner une solution unique à celui-ci. De ce fait, l'obtention de paramètres « vrais » par résolution du problème inverse ne peut se faire que de manière itérative, en réduisant une fonction coût qui exprime l'écart entre les données mesurées et celles calculées par modélisation sur le modèle à ajuster.

De nombreux algorithmes d'inversion, tels que QWSELN, développé par l'Université Pierre et Marie Curie, ou Res2DInv, utilisent une résolution par moindres carrés linéarisés pour réduire la fonction coût de façon itérative.

Le problème de ce type d'inversion est que la minimisation de la fonction coût peut faire converger l'inversion vers un minimum local : un plus grand nombre d'itérations ne signifie donc pas forcément une plus grande justesse du modèle de résistivités vraies, et 4 à 6 itérations suffisent généralement. Les paramètres d'entrée dans ce type d'optimisation jouent un rôle important. La non-unicité de la solution a été discutée par Pessel (2001) et Marescot (2004) : différents modèles de résistivités vraies peuvent donner le même modèle de résistivités apparentes. L'apport d'informations de terrain préalables permet d'améliorer la fiabilité du modèle.

Afin de s'affranchir de ce problème de minimum local, les techniques d'inversion stochastiques permettent une inversion non-linéaire (Pessel, 2001). Ces méthodes balayent les valeurs des paramètres pour une gamme définie de résistivités et calculent la densité de probabilité pour chaque point évalué. Ces méthodes ne nécessitent pas le calcul de dérivées (Marescot, 2004) et permettent d'éviter des minimums locaux. Par contre, ces méthodes sont coûteuses en temps de calcul et présentent une convergence lente à proximité d'un minimum.

Inversion de sondages de résistivité électrique

L'inversion de sondages électriques peut se faire à l'aide d'abaques, mais des logiciels d'inversion, tels que QWSELN, sont plus fréquemment utilisés. Ce type de logiciel, en plus de proposer un modèle de résistivités vraies, peut également proposer des modèles équivalents.

Inversion de tomographies de résistivités électriques

Pour définir les variations latérales et verticales des résistivités vraies sur une coupe, les données sont inversées en deux dimensions (x,z) . Plusieurs logiciels permettent ce type d'inversion. Trois sont présentés plus en détail : (i) Res2DInv, qui est un logiciel commercial couramment utilisé, (ii) Em1DInv, qui est un code développé par l'Université d'Aarhus, et (iii)

ERTLab, un second logiciel commercial qui fonctionne sur le même principe que Res2DInv en ayant des fonctionnalités supplémentaires.

Le logiciel Res2DInv permet d'inverser une pseudo-section de résistivités apparentes en modèle de résistivités vraies. Dans un premier temps, la pseudo-section de résistivités mesurées est divisée en blocs dont la taille augmente avec la profondeur selon une méthode des éléments finis ou des différences finies. A chaque bloc est attribuée une valeur de résistivité apparente mesurée. De façon itérative, la fonction coût est minimisée entre les résistivités apparentes mesurées et les résistivités apparentes calculées à partir des résistivités vraies. Pour cela, une linéarisation de Taylor (du premier ordre) est effectuée sur la fonction coût par rapport aux paramètres. A partir de ces paramètres linéarisés, une matrice des dérivées secondes est calculée. En tenant compte entre autres de cette matrice des dérivées secondes, une matrice de résistivités vraies peut être calculée. La minimisation de la fonction coût peut se faire en utilisant une norme L1 (accentuation des contours) ou une norme L2 (lissage des contours). Res2DInv donne l'erreur sur le modèle de résistivités inversées sous la forme d'une erreur Root Mean Square (RMS) :

$$erreurRMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (d_i^{mes} - d_i^{mod})^2} \quad (2.14)$$

avec n le nombre de paramètres du modèle, d^{mes} les données apparentes mesurées, d^{mod} les données apparentes issues de la modélisation. Sur un modèle en deux dimensions, une erreur inférieure à 10 % est généralement considérée comme convenable. Les modèles équivalents peuvent être appréciés avec l'option « max-min ».

Le code Em1DInv permet l'inversion des pseudo-sections 2D de résistivités apparentes en incluant le long de la section des inversions de sondages 1D latéralement contraints (Auken et Christiansen, 2004). Pour cela l'algorithme d'inversion convertit les données de tomographie en une série de sondages. Ces sondages sont inversés les uns après les autres en prenant en compte l'inversion des sondages adjacents. Un processus itératif d'inversion permet de réduire l'erreur entre les résistivités mesurées et celles calculées à partir du modèle. Le code EmDInv fournit pour chaque sondage un facteur d'écart-type (« *misfit* » sur la Figure 5-15) entre les données mesurées et les données modélisées. Chaque inversion de sondage est considérée comme satisfaisante lorsque le « *misfit* » associé est inférieur à 5 %.

Le logiciel ERTLab développé par Geostudy Astier est basé sur les mêmes principes d'inversion que Res2DInv et utilise une méthode de descente de Gauss-Newton. Un maillage

complexe peut être pris en compte ainsi que des conditions aux limites choisies par l'utilisateur. La formule générale de l'erreur sur l'inversion calculée par le logiciel est :

$$erreur = \sum_{i=1}^n \left(\frac{d_i^{mes} - d_i^{mod}}{\varepsilon_i} \right)^2 \quad (2.15)$$

avec n le nombre de paramètres du modèle, d^{mes} les données apparentes mesurées, d^{mod} les données apparentes issues de la modélisation et ε l'écart-type calculé à partir d'une distribution gaussienne (bruit gaussien) autour de la donnée apparente mesurée. L'inversion est considérée comme satisfaisante lorsque l'erreur calculée est proche du nombre de paramètres du modèle, c'est-à-dire du nombre de résistivités apparentes mesurées. Pour plus de clarté, une erreur normalisée par le nombre de paramètres du modèle peut être calculée. Dans ce cas, lorsque l'erreur normalisée est supérieure à 1, le modèle est sous-ajusté et lissé ; lorsque l'erreur est inférieure à 1, le modèle est sur-ajusté et des artefacts d'inversion apparaissent.

Un comparatif des principes utilisés par les différents logiciels d'inversion en deux dimensions précités est présenté dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Comparaison des principes des logiciels Res2DInv, Em1DInv et ERTLab utilisés pour l'inversion des tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique.

Logiciel	Inversion	Méthode (EF: éléments finis DF: différences finies)	Méthode de descente (GN: Gauss Newton M: Marquardt)	Nombre de nœuds en re chaque électrode	Espace de calcul des résistivités apparentes (Lin: linéaire Log: logarithmique)	Conditions aux limites	Inversion chargeabilité	Prise en compte du signal injecté	Modélisation Cole-Cole
Res2DInv	2D	EF/ DF	GN/M	2/4	log	fixées	x		
Em1DInv	2D avec localement 1D latéralement contraint	DF	M	2	lin/ log	fixées	x	x	x
ERTLab	2D	EF	GN	2	log	choisies par utilisateur	x		

2.2. Polarisation provoquée

Le comportement électrique d'un milieu peut également être étudié à basse fréquence (<10 kHz) avec la méthode de polarisation provoquée. Si le principe de cette méthode a été mis en évidence il y a plus d'un siècle par Schlumberger (1920), l'intérêt pour cette méthode est relancée depuis une trentaine d'années grâce à la compréhension des mécanismes de réponse et au développement de matériel d'acquisition plus performant.

Les courants traversant le sol peuvent provoquer une polarisation de certains constituants du sol. Le processus est similaire à la charge d'un condensateur ou d'une batterie où les effets capacitifs et électrochimiques sont impliqués (Naudet, 2004). A la coupure du courant, un retour progressif du milieu à l'état d'équilibre se fait et un faible potentiel résiduel transitoire associé à cet effet capacitif peut être mis en évidence. Le temps de retour à l'équilibre est aussi appelé temps de relaxation. Le phénomène de charge puis relaxation est appelé la polarisation provoquée (PP).

La méthode de PP utilise le principe d'injection d'un courant et de mesure de différences de potentiel. Le courant injecté ici est alternatif ou en créneaux, contrairement à la méthode de résistivité électrique « classique » (partie 2.1.3.). Cette méthode fait intervenir à la fois le paramètre de conductivité σ mais également de permittivité diélectrique ε qui définit la facilité d'un matériau à se charger électriquement.

2.2.1. Origine des signaux

2.2.1.1. Permittivité diélectrique

Lorsqu'un courant alternatif ou en créneaux est appliqué, les charges (ions, électrons...) présentes dans le milieu réagissent en se déplaçant ou en se réorientant. L'ensemble des charges présentent une dépendance à la fréquence : (i) les charges ont davantage de difficultés à suivre des variations rapides du champ électrique que des variations lentes ; (ii) plus la charge a une masse importante, plus sa fréquence de polarisation est basse. Pour chaque type de charge correspond un processus de polarisation qui intervient à une fréquence donnée, caractéristique du temps de relaxation du processus (Figure 2-6) :

- polarisation électronique : déformation du nuage électronique dans la direction du champ électrique appliqué, autour de la fréquence 10^{15} Hz ;

- polarisation atomique : réarrangement de la position des atomes les uns par rapport aux autres sous l'action d'un champ électrique, dans la gamme de fréquence 10^{11} - 10^{13} Hz ;

- polarisation dipolaire : alignement de l'axe du dipôle de molécules dipolaires avec le champ électrique, dans la gamme de fréquence 10^9 - 10^{11} Hz. Cette polarisation intervient dans la gamme d'utilisation de la méthode géoradar ;

- polarisation de charge d'espace (Maxwell-Wagner) : les porteurs de charge migrent sous l'effet du champ électrique et se retrouvent piégés au niveau des interfaces dans un matériau hétérogène. Cette polarisation intervient aux « hautes fréquences » de la méthode de PP (10^3 - 10^6 Hz) ;

- polarisation de membrane et polarisation de la couche de Stern : blocage d'ions au niveau du rétrécissement des pores ou au déplacement d'ions à la surface des minéraux, dans la gamme de fréquence 10^{-3} - 10^3 Hz. Ces polarisations sont les plus étudiées dans la méthode de PP.

La polarisation du milieu est la somme des contributions des différentes charges, qui réagissent sur des gammes de fréquences différentes.

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 ϵ_0 sert de référence aux permittivités de tous les matériaux pour définir leur permittivité diélectrique relative ϵ_r :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.16)$$

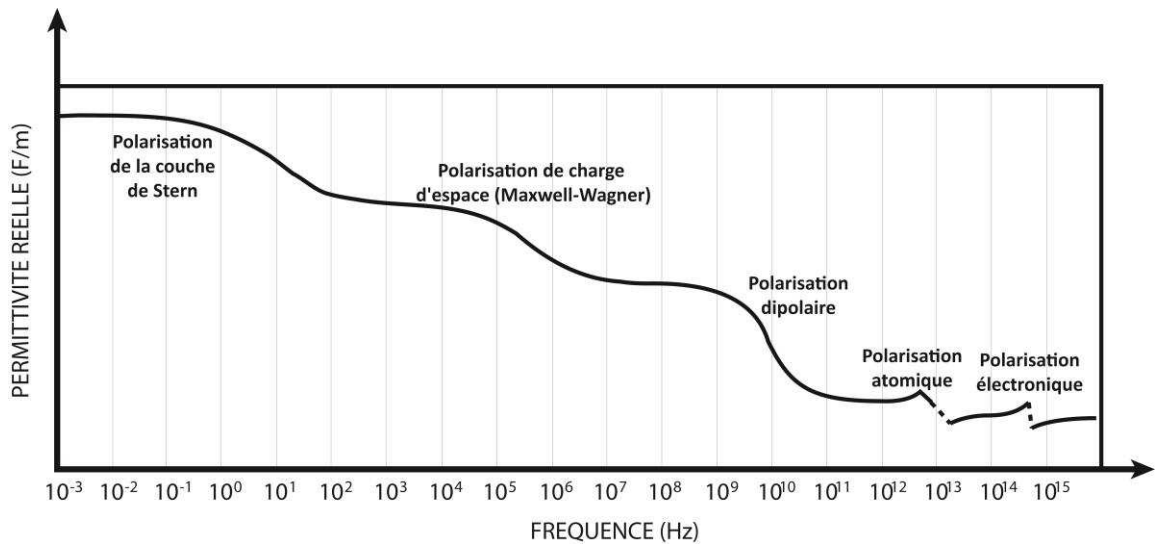


Figure 2-6 : Dispersion diélectrique des différents types de polarisation (modifié de Guégen et Palciauskas, 1992 et Revil, 2013).

2.2.1.2. Mécanismes de polarisation

Dans la gamme de fréquence utilisée en PP (10^{-3} Hz- 10^3 Hz), plusieurs processus induisent le phénomène de polarisation : (i) la polarisation métallique, (ii) la polarisation électrochimique comprenant la polarisation de la couche de Stern et la polarisation de membrane (Figure 2-7), et

(iii) la polarisation de Maxwell-Wagner. Les phénomènes de polarisation ont tous lieu au niveau d'interfaces entre des milieux de propriétés physiques différentes.

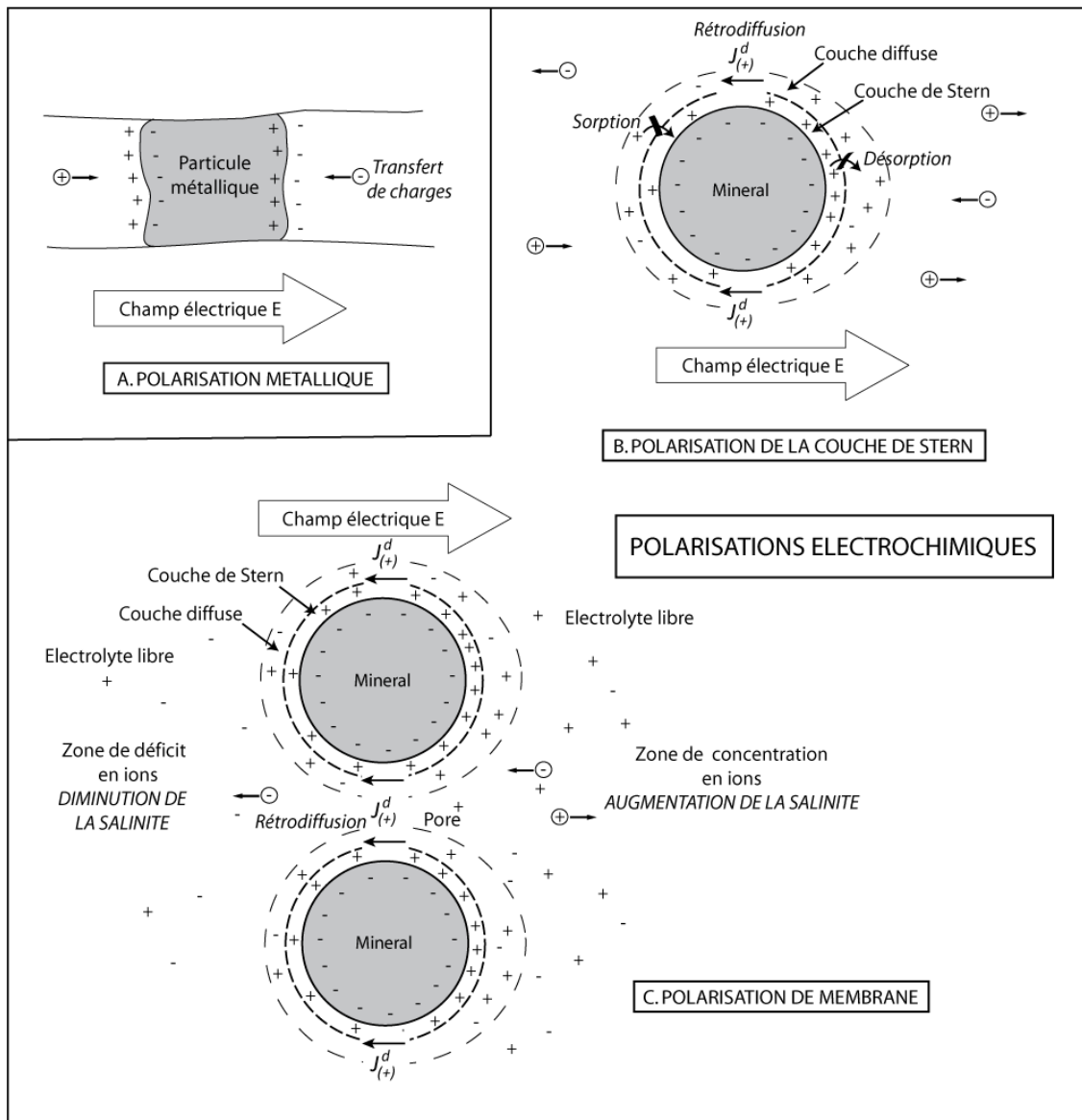


Figure 2-7 : Mécanismes de polarisation : A) métallique, B) de la couche de Stern et C) de membrane (modifié de Chouteau et Giroux, 2006 ; Revil et Florsch, 2010 ; Vaudelet, 2011).

2.2.1.3. Polarisation métallique ou polarisation d'électrode

Ce type de polarisation intervient le plus souvent à l'interface entre deux milieux caractérisés par deux modes de conduction différents : la conduction électronique au sein des minéraux métalliques et la conduction électrolytique au sein de la solution porale.

Dans un milieu contenant des éléments de minerais métalliques, l'application d'un champ électrique entraîne un déplacement des électrons et une accumulation de charges de part et d'autre des minerais (Telford *et al.*, 1990) (Figure 2-7A). Les surfaces ainsi chargées provoquent

l'accumulation des contre-ions de l'électrolyte sur ces mêmes surfaces, donnant naissance à des dipôles électriques. La vitesse de déplacement du courant au sein de l'électrolyte est plus faible que celle au sein du minerai métallique. Les dipôles électriques localisés à l'interface minerai-électrolyte persistent tant que le courant électrique est appliqué. A la coupure du courant, ces doubles couches électriques se déchargent et les ions et électrons reviennent à leur état d'équilibre. L'intensité du phénomène dépend du volume de minerai et de son état de dissémination (Slater *et al.*, 2006).

2.2.1.3. Polarisation électrochimiques

Les phénomènes de polarisation électrochimiques jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes qui expliquent les réponses de PP. Ces phénomènes sont explicités en détail dans cette partie.

Description de la double couche électrique

La structure cristallographique des grains d'un milieu poreux ne permet pas le passage des charges en leur sein. Néanmoins, lorsque les grains sont plongés dans un électrolyte minéralisé, il se produit des réactions aux interfaces. De ce fait, les surfaces minérales sont généralement chargées négativement (Leroy, 2005), conséquence de plusieurs phénomènes :

- substitutions isomorphiques dans la maille cristalline,
- adsorption préférentielle de certains cations de l'eau porale,
- protonation/déprotonation des sites de surface.

Afin d'assurer l'électroneutralité du milieu, les charges de surface des phases solides sont compensées par des contre-ions. Ces derniers, le plus souvent des cations, sont liés aux surfaces par des réactions de complexation. Les modèles de double ou triple couche électrique permettent de décrire la distribution des charges entre les surfaces minérales et l'électrolyte libre. Le modèle de triple couche présenté sur la Figure 2-8 est le résultat des travaux successifs de Helmholtz (1879), Gouy (1910), Chapman (1913), Stern (1924) puis Grahame (1947) et plus récemment de Leroy et Revil (2004). Ces modèles ont été confortés par les simulations en dynamique moléculaire de Tournassat *et al.* (2009).

La surface du minéral étant chargée, les contre-ions de l'électrolyte sont adsorbés et forment une couche compacte appelée couche de Stern. Cette couche est délimitée par deux plans : le plan interne (Inner Helmholtz Plane IHP) et le plan externe (Outer Helmholtz Plane OHP). Entre ces plans, deux couches sont identifiables :

- le complexe de sphère interne où les contre-ions perdent leur sphère d'hydratation et sont adsorbés spécifiquement à la surface du minéral ;

- le complexe de sphère externe où les contre-ions gardent leur sphère d'hydratation ; dans ce cas les cations sont maintenus immobiles par attraction électrostatique.

La couche de Stern ne compense pas nécessairement complètement l'excès de charge négatif de la surface du minéral. Une couche diffuse, composée majoritairement de contre-ions hydratés, maintenus par attraction électrostatique, complète cet excès de charges. Dans la couche diffuse, les contre-ions sont majoritaires et suivent une distribution de Boltzmann : leur concentration diminue de façon exponentielle jusqu'à atteindre l'électroneutralité dans l'électrolyte libre. L'épaisseur de la couche diffuse est inversement proportionnelle à la force ionique du fluide poral. Elle est caractérisée par la longueur de Debye χ_D (m) qui correspond à la distance à partir de laquelle les perturbations associées à la surface chargée du minéral sont négligeables :

$$\chi_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A I'}} \quad (2.17)$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité diélectrique relative, k_B la constante de Boltzmann, T la température (K), e la charge élémentaire de l'électron, N_A le nombre d'Avogadro et I' la force ionique de l'eau définie par :

$$I' = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (2.18)$$

avec C_i la concentration molaire de l'espèce ionique i (mol.l⁻¹) et z_i sa valence (-).

Lorsque la force ionique augmente et en négligeant les contre-ions adsorbés, la couche diffuse peut être réduite à une épaisseur quasi-nulle. Au contraire pour une eau peu ionisée, la longueur de Debye sera élevée (Revil et Glover, 1997).

Au sein de la solution électrolytique, l'excès de charges est compensé et la neutralité électrique est respectée.

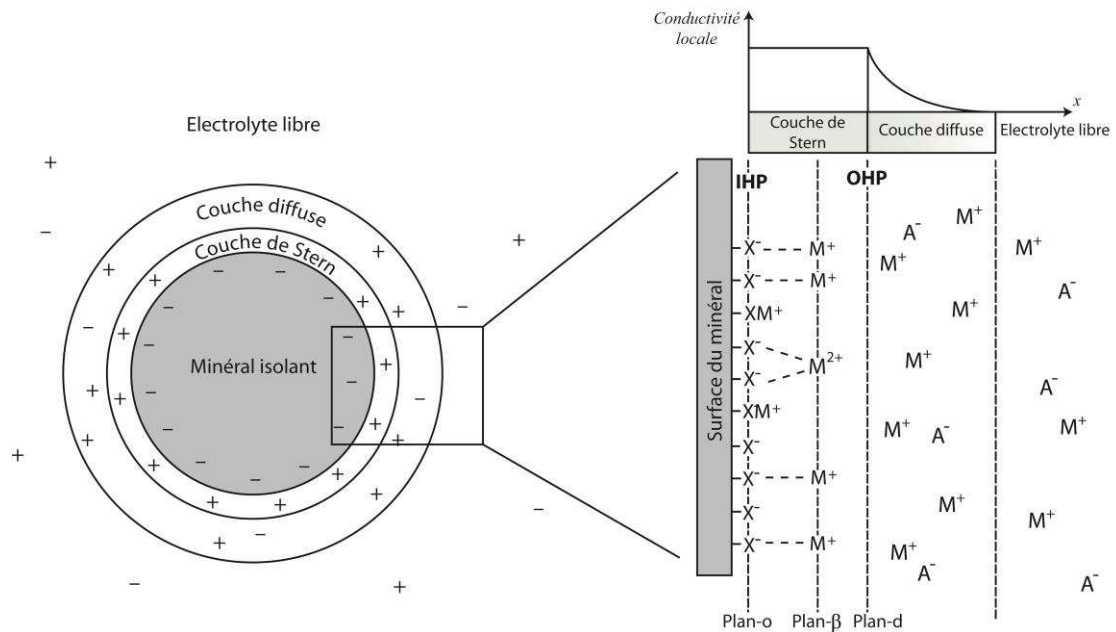


Figure 2-8 : Modèle de triple couche électrique : M représente les cations et A les anions. La triple couche est constituée de la couche de Stern, subdivisée en deux sous-couches, et de la couche diffuse (Vaudelet *et al.*, 2011b).

Le modèle de triple couche électrique comprend (i) le complexe de sphère interne, (ii) le complexe de sphère externe, et (iii) la couche diffuse. Le modèle de double couche électrique comprend (i) la couche compacte de Stern qui regroupe les deux complexes de sphère interne et externe, et (ii) la couche diffuse. Dans la suite du manuscrit, seul le terme de Double Couche Electrique (DCE) sera utilisé.

Mécanismes de polarisation de la DCE sous l'effet d'un champ électrique

A basse fréquence (<10 Hz) ou pour des périodes d'injection longues (>1 s), la polarisation provoquée est induite par la présence de la DCE à la surface des grains.

POLARISATION DE LA COUCHE DE STERN

Aux fréquences ou périodes utilisées pour les mesures, les constantes de temps relatives à l'application du champ électrique sont trop importantes pour permettre les processus de sorption-désorption des ions entre la couche de Stern et la couche diffuse. Les contre-ions ne peuvent pas quitter la couche de Stern et migrent tangentiellement à la surface du grain dans la direction du champ électrique (Figure 2-7B). Ils créent ainsi un gradient de concentration dans la couche de Stern (Vaudelet *et al.*, 2011b). Il est probable qu'une rétrodiffusion ait lieu dans la couche de Stern (Revil et Florsch, 2010).

La constante de temps de la polarisation, ou temps de relaxation τ , correspond au temps mis par un porteur de charge pour couvrir le trajet maximal autour d'un grain qui correspond à la demi-circonférence du grain. De ce fait, la constante de temps est liée à la taille de grain. Un grain

de grande taille se polarisera à une fréquence plus basse qu'un grain de petite taille (Revil et Florsch, 2010).

Selon Schwartz et Furman (2012), dans le milieu poreux, l'intensité de la polarisation est principalement liée à la densité des sites de surface ainsi qu'à la mobilité des contre-ions présents dans la couche de Stern :

- la densité des sites de surface, reliée à la capacité d'échange cationique⁶ du minéral, détermine la quantité de contre-ions impliqués lors de la migration dans la couche de Stern. Plus la densité des sites de surface est importante, plus l'intensité de la polarisation du milieu est élevée ;

- les contre-ions impliqués lors du phénomène de polarisation sont liés à la surface du minéral par des liaisons chimiques. La force de ces liaisons chimiques varie selon la nature du contre-ion adsorbé à la surface du minéral.

POLARISATION DE MEMBRANE

Lorsque les grains sont proches, ce qui correspond à la majorité des cas, les couches diffuses des particules se chevauchent (Figure 2-7C). Lors de l'application d'un champ électrique, les anions et les cations ne vont pas pouvoir se déplacer de la même façon. Tandis que certains cations peuvent migrer au travers de la couche diffuse, les anions ne vont pas pouvoir traverser les zones de chevauchement des couches diffuses et vont s'accumuler. La polarisation de membrane est un phénomène de polarisation prépondérant (i) dans les argiles (Marshall et Madden, 1959) puisque l'espace poral est réduit, et (ii) dans les milieux où l'électrolyte est faiblement minéralisé puisque l'épaisseur de la couche diffuse est contrôlée par la longueur de Debye, qui augmente lorsque la salinité diminue (Revil et Glover, 1997). Dans le cas d'électrolytes faiblement minéralisés, le nuage cationique est de ce fait plus important (Vaudelet, 2011) et les couches diffuses des grains présents dans le milieu vont davantage se chevaucher.

2.2.1.4. Polarisation de Maxwell Wagner

A plus haute fréquence (> 100 Hz), un autre type de polarisation vient s'ajouter, la polarisation de Maxwell-Wagner (Leroy *et al.*, 2008). Sous l'action d'un champ électrique généré par un courant alternatif, les porteurs de charges migrent dans chacune des phases jusqu'à ce qu'ils rencontrent une interface, qui constitue une barrière de permittivité, au niveau de laquelle ils vont alors s'accumuler. Cette accumulation crée des dipôles électriques et donne lieu à une polarisation.

⁶ La capacité d'échange cationique est égale au nombre de milliéquivalents grammes de cations susceptibles d'être adsorbés de façon réversible, généralement pour 100 g de matériau sec à pH 7.

2.2.1.5. Facteurs influençant la polarisation provoquée

De nombreux paramètres ont une influence significative sur les mesures de PP :

- nature et teneur volumique en minéraux métalliques (Pelton *et al.*, 1978 ; Mansoor et Slater, 2007),
- nature et teneur volumique en minéraux argileux (Telford *et al.*, 1990 ; Vinegar et Waxman, 1984),
- composition chimique de la solution porale monophasique (Slater et Lesmes, 2002 ; Vaudelet *et al.*, 2011b ; Schwartz et Furman, 2012) ou diphasique (Vanhala *et al.*, 1992 ; Revil *et al.*, 2011 ; Ustra *et al.*, 2012),
- degré de saturation en eau (Vanhala, 1997 ; Breede *et al.*, 2012),
- propriétés pétrophysiques : porosité, perméabilité, surface spécifique (Koch *et al.*, 2009 ; Abdel Aal *et al.*, 2010 ; Revil et Florsch, 2010),
- température (Zisser *et al.*, 2010).

2.2.2. Polarisation Provoquée Temporelle (PPT)

2.2.2.1. Principe de la méthode

Lorsqu'un courant est injecté dans le sol, puis brutalement interrompu, un délai est nécessaire pour que le voltage redevienne nul : le principe de mesure est présenté sur la Figure 2-9.

Lors de l'application d'un courant en créneaux d'intensité I , le milieu se charge à la façon d'un condensateur jusqu'à une différence de potentiel V_0 (V). Le courant est ensuite brutalement coupé, ce qui permet au milieu de revenir à son état d'équilibre après un temps de relaxation. La tension est alors mesurée de manière discrète sur la durée de la relaxation. Une courbe de décroissance de la chargeabilité partielle ou de la tension, selon le constructeur du matériel, est alors obtenue.

L'injection d'un courant en créneaux positifs puis négatifs permet d'éviter la polarisation résiduelle du milieu.

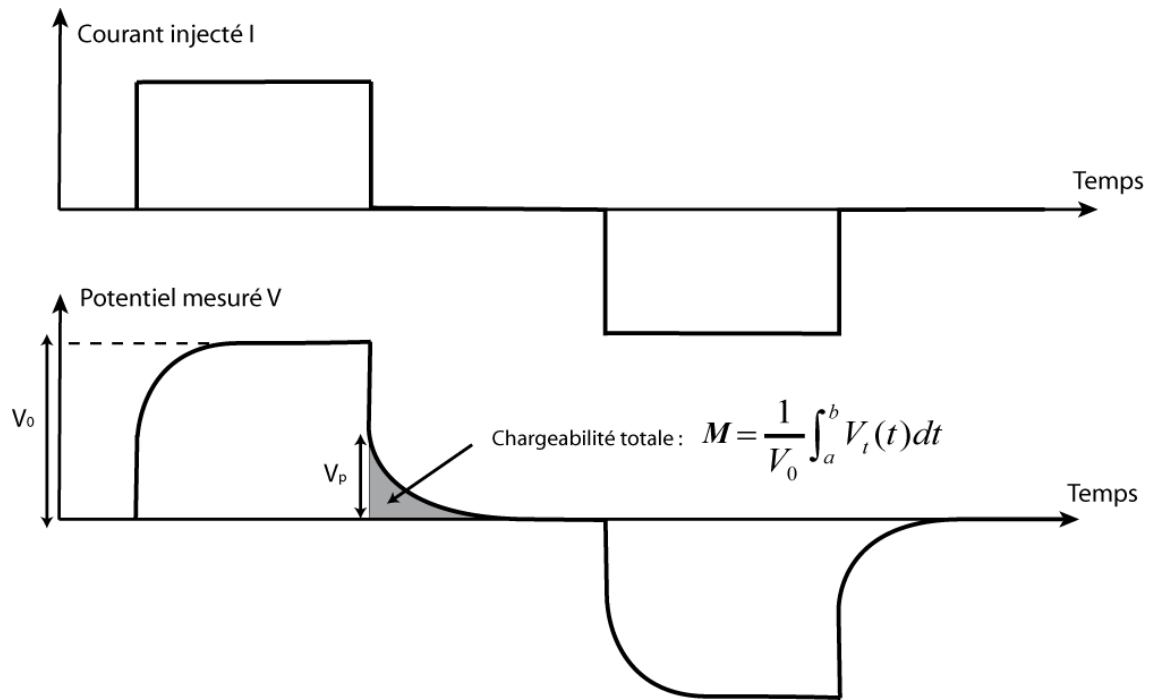


Figure 2-9 : Principe de mesure de la polarisation provoquée temporelle : injection d'un courant en créneaux d'intensité I . Le milieu se charge jusqu'à une différence de potentiel V_0 . Lorsque le courant est coupé, la différence de potentiel, initialement d'une valeur V_p , décroît exponentiellement jusqu'à revenir à sa valeur avant injection.

Il existe plusieurs définitions différentes de la chargeabilité, notamment la chargeabilité apparente de Seigel (1959), la chargeabilité apparente intégrée ou la chargeabilité intrinsèque de Pelton *et al.* (1978) utilisée dans le modèle Cole-Cole (partie 2.3.3.).

La mesure de la différence de potentiel mesurée V_p (mV) permet de calculer la chargeabilité apparente M_a (mV.V⁻¹) au sens de Seigel (1959) traduisant l'amplitude de la polarisation :

$$M_a = \frac{V_p}{V_0} \quad (2.19)$$

La mesure de V_p dépend de l'instant t choisi sur la courbe de décroissance du potentiel.

De préférence, la quantification de l'amplitude du phénomène de polarisation provoquée se fait en mesurant la chargeabilité apparente intégrée M , exprimée en ms et définie par :

$$M = \frac{1}{V_0} \int_a^b V_t(t) dt \quad (2.20)$$

Cette mesure correspond à l'intégrale de l'aire sous la courbe de décroissance pondérée par V_0 . Elle correspond bien à une propriété apparente puisque la mesure s'opère le plus souvent sur un milieu hétérogène.

Pour s'affranchir de la variation de résistivité des milieux et afin de rendre comparables les valeurs de chargeabilité, une chargeabilité normalisée peut être calculée. Nous emploierons la chargeabilité normalisée M_n correspondant au rapport entre la chargeabilité apparente intégrée M et la résistivité ρ :

$$M_n = \frac{M}{\rho} \quad (2.21)$$

Ce paramètre quantifie l'amplitude de la polarisation (Slater et Lesmes, 2002).

2.2.2.2. Mise en œuvre

De même que pour la méthode de résistivité électrique, la mesure de la PPT ou chargeabilité nécessite l'emploi d'un quadripôle d'électrodes composé d'un dipôle d'électrodes d'injection et d'un dipôle d'électrodes de mesure de potentiel.

Nous avons réalisé les mesures de chargeabilité électrique à l'aide d'un Terrameter SAS 4000 développé par ABEM.

Un délai d'acquisition (« *delay time* »), correspondant au délai entre la coupure du courant et le début de la mesure de la décroissance du potentiel, peut être choisi, entre 10 ms et 10 s. Ce délai permet d'éviter les phénomènes transitoires, dus au terrain et à l'électronique interne de l'appareil, qui peuvent suivre la coupure du courant et bruyter la mesure. Si le délai d'acquisition est choisi trop long, le début de la courbe de décroissance ne sera pas enregistré, ce qui entraîne une perte de données. La courbe de décroissance de la chargeabilité partielle peut ensuite être mesurée sur 10 fenêtres : 10 mesures de potentiel sont acquises le long de la courbe de décroissance, intégrées sur la durée de la fenêtre puis normalisées par le potentiel V_0 (Figure 2-9). La sommation de ces chargeabilités partielles intégrées permet le calcul de la chargeabilité totale. Un temps total d'intégration maximal de 8 s peut être utilisé. Dans le cas d'un temps d'intégration de 8 s, l'injection est effectuée sur une durée maximale de 4 s et la mesure de la courbe de décroissance du potentiel sur une durée de 4 s. Les fenêtres d'échantillonnage de la mesure peuvent être choisies constantes ou avec une augmentation logarithmique. La durée du temps d'intégration est à adapter à la problématique considérée : les temps d'intégration les plus longs permettent de prendre en compte les effets d'un plus grand nombre d'éléments polarisables que les temps courts, certains éléments nécessitant un temps plus long pour être polarisés.

Des précautions sont prises pour améliorer le contact sol-électrode de la même façon que pour les mesures de résistivité électrique. D'autres précautions particulières sont prises afin d'augmenter le rapport signal/bruit : (i) utilisation d'électrodes impolarisables, et (ii) utilisation de câbles séparés pour l'injection et la mesure.

2.2.2.3. Précautions prises pour les mesures de chargeabilité électrique

Lors de l'injection de courant dans une électrode, des phénomènes d'accumulations de charges électriques liés au changement de milieu ont lieu autour de l'électrode, provoquant une polarisation dite d'électrode. Ce phénomène décroît également en fonction de la distance avec l'électrode, l'intensité diminuant exponentiellement à partir de l'électrode d'injection (Cottrell, 1903).

Afin d'éviter les phénomènes de polarisation au niveau des électrodes, consécutifs à l'injection de courant, il est conseillé d'utiliser deux jeux d'électrodes distincts pour l'injection et la mesure lors des mesures de chargeabilité. Dahlin *et al.* (2002) ont réalisé des tomographies de chargeabilité en utilisant des électrodes métalliques pour l'injection et la mesure mais en prenant des précautions particulières. Parmi elles, les câbles portant les électrodes d'injection sont différents des câbles portant les électrodes de mesure. En outre, les auteurs ont vérifié que le bruit sur les électrodes de mesure ne variait pas en fonction du temps et que l'erreur consécutive pouvait être estimée et corrigée. De cette façon, après correction et pour ce cas d'étude, les résultats acquis avec des électrodes métalliques procurent des mesures de chargeabilité apparente similaires aux mesures acquises à l'aide d'électrodes impolarisables Pb/PbCl₂, et ce pour des intensités de signal comprise entre 0 et 150 mV.V⁻¹.

De manière générale, il est cependant conseillé d'utiliser des électrodes impolarisables pour la mesure : (i) elles établissent une continuité entre l'électrode et le milieu et de ce fait minimisent l'accumulation de charges à leur surface, et (ii) elles ne dérivent pas à l'échelle de temps de la mesure. De cette façon, elles permettent de s'affranchir au maximum des effets de polarisation, d'augmenter le rapport signal/bruit et ne nécessitent pas de correction post-acquisition (Dahlin *et al.*, 2002).

En résumé, afin d'optimiser le rapport signal/bruit, des précautions particulières sont prises : (i) des électrodes impolarisables sont utilisées pour la mesure ; (ii) des câbles différents sont utilisés pour l'injection et la mesure afin de limiter les phénomènes de couplage électromagnétique entre l'injection et la mesure (Dahlin et Leroux, 2012).

Les électrodes impolarisables Cu/CuSO₄ utilisées pour la mesure ont été développées par Ghorbani (2007). Ces électrodes, fabriquées à la main et peu coûteuses, sont constituées d'une céramique poreuse d'environ 50 cm², remplies d'une solution de sulfate de cuivre sursaturée dans laquelle est plongé un fil de cuivre utilisé pour la mesure du potentiel. L'inconvénient de ces électrodes est que la solution de sulfate de cuivre peut diffuser rapidement dans le milieu extérieur. Il est donc conseillé de les implanter dans des trous préalablement remplis de bentonite pour éviter qu'elles ne se vident trop rapidement, c'est-à-dire plus rapidement que la durée

nécessaire pour l'acquisition d'une pseudo-section. Par temps chaud, il est également conseillé de régulièrement vérifier leur remplissage.

2.2.2.4. Traitement des données de chargeabilité électrique : filtrage et inversion

Filtrage

Les données de chargeabilité subissent d'abord le même filtrage que les données de résistivité, puisque ces deux paramètres sont acquis simultanément. Un filtrage supplémentaire est effectué pour les données de chargeabilité. Pour chaque point de mesure, il est possible de visualiser la courbe de décroissance du potentiel ou la courbe de décroissance de la chargeabilité partielle, selon l'appareil utilisé pour les mesures. Certaines courbes de décroissance peuvent présenter un comportement anormalique : certaines courbes peuvent être oscillantes (Figure 2-10). Comme le rapport signal/bruit est bon, il est possible que ces comportements soient dus à un bruit environnant. Les courbes présentant ce type de comportement sont supprimées.

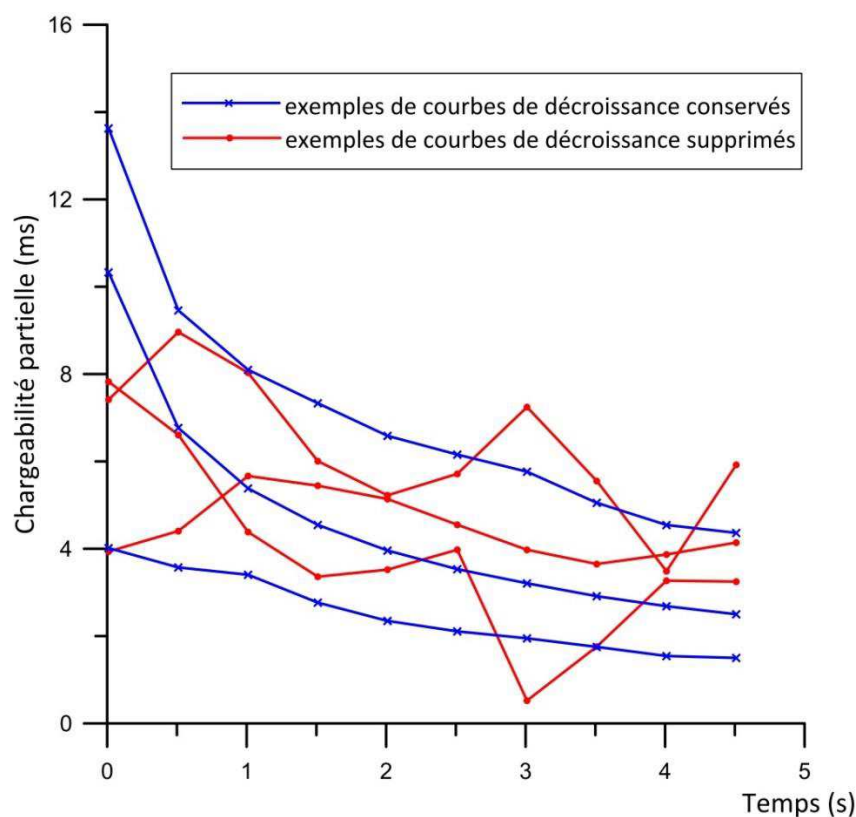


Figure 2-10 : Exemple de courbes de décroissance de la chargeabilité partielle.

Inversion

Pour les tomographies de chargeabilité électrique, le traitement consiste, après filtrage des données anormaliques, à accéder aux distributions de chargeabilités « vraies » à l'aide des mêmes processus que ceux utilisés pour l'inversion des données de résistivité.

Les algorithmes permettant d'inverser les données de chargeabilité apparente acquises selon des sondages ou des pseudo-sections sont les mêmes que ceux permettant d'inverser les données de résistivité apparente. Les principes d'inversion utilisés par les différents logiciels sont présentés dans la partie 2.1.3.5.

Les logiciels Res2DInv et ERTLab notamment permettent d'inverser une pseudo-section de chargeabilités apparentes en modèle de chargeabilités vraies grâce à une résolution par moindres carrés linéarisés.

Les pseudo-sections de chargeabilités apparentes peuvent également être inversées à l'aide du code Em1DInv. Ce code, en utilisant la courbe de décroissance du potentiel issue d'acquisition PPT, associée à une description du courant en créneaux injecté et à la fonction de transfert du récepteur, reconstruit une distribution des paramètres Cole-Cole du milieu, dont une description sera réalisée dans la partie 2.3.3.1. La justesse du signal d'entrée (créneaux d'injection de courant) a une forte influence sur cette modélisation (Fiandaca *et al.*, 2012 ; partie 2.3.3.2).

2.2.3. Polarisation Provoquée Spectrale (PPS)

2.2.3.1. Principe de la méthode

Les phénomènes de PP peuvent également être mis en évidence dans le domaine fréquentiel en injectant un courant alternatif sinusoïdal. Les fréquences injectées sont comprises entre le mHz et la dizaine de kHz avec les appareils dont nous disposons. Pour chaque fréquence, un courant d'intensité I est injecté (Figure 2-11). Au sein du matériau, une différence de potentiel sinusoïdale déphasée par rapport au courant injecté apparaît. Deux paramètres sont mesurés : (i) l'impédance $|\rho|$, et (ii) le déphasage θ entre le courant injecté et la tension mesurée.

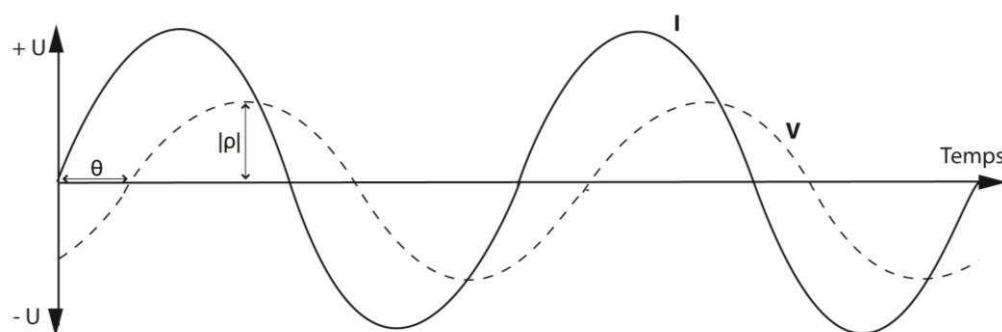


Figure 2-11 : Principe de mesure de la polarisation provoquée spectrale : courant injecté I (trait continu) ; amplitude $|\rho|$ et déphasage θ mesurés (trait pointillé).

Le déphasage et l'amplitude de la tension mesurée permettent de calculer la conductivité complexe σ^* , qui correspond à l'inverse de la résistivité complexe ρ^* .

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} \quad (2.22)$$

La conductivité complexe peut s'exprimer sous la forme polaire ou cartésienne :

$$\sigma^* = |\sigma| \cdot e^{i\theta} = |\sigma| \cdot (\cos \theta + i \sin \theta) \quad (2.23)$$

Avec $|\sigma|$ l'inverse de l'amplitude $|\rho|$, θ le déphasage et $i^2 = -1$.

La conductivité complexe peut également s'exprimer en termes de partie réelle σ' et partie imaginaire σ'' . Les termes de conductivité en phase σ' et conductivité en quadrature σ'' peuvent également être utilisés pour désigner respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité complexe :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (2.24)$$

avec

$$\sigma' = |\sigma| \cdot \cos \theta \quad (2.25)$$

$$\sigma'' = |\sigma| \cdot \sin \theta \quad (2.26)$$

Les mesures de PPS peuvent se représenter selon les auteurs de deux façons différentes : (i) en termes d'amplitude et de déphasage, ou (ii) en terme de conductivité en phase et en quadrature.

Impédance et déphasage en fonction de la fréquence

La représentation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence permet de visualiser directement les données mesurées. Cette représentation est utilisée pour apprécier la qualité des données, les erreurs mesurées par les appareils de mesure étant précisées par rapport aux paramètres d'impédance et de déphasage.

Un exemple de ce type de représentation est donné en Figure 2-12. La représentation du déphasage en fonction de la fréquence permet de différencier les phénomènes de polarisation intervenant à des fréquences caractéristiques différentes.

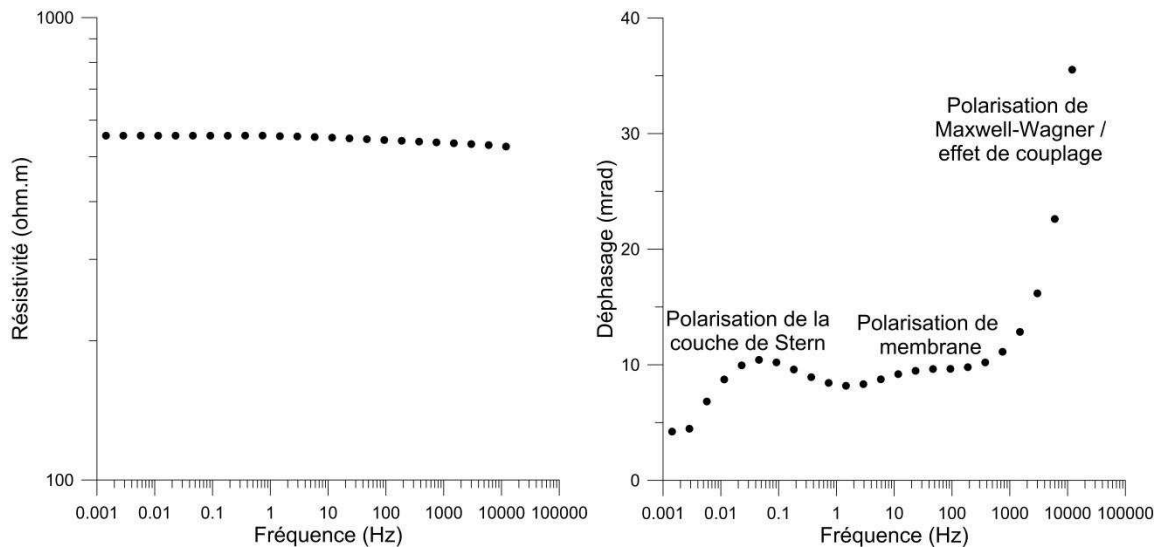


Figure 2-12 : Exemple de représentation des données de PPS en termes d'impédance et de déphasage.

Conductivités en phase et en quadrature en fonction de la fréquence

A basse fréquence, la conductivité en phase est associée à la conduction des charges électriques (Revil, 1999).

Pour la même gamme de fréquence, la conductivité en quadrature est liée aux phénomènes de polarisation associés aux phénomènes de conduction aux interfaces (Slater et Lesmes, 2002 ; Slater *et al.*, 2006).

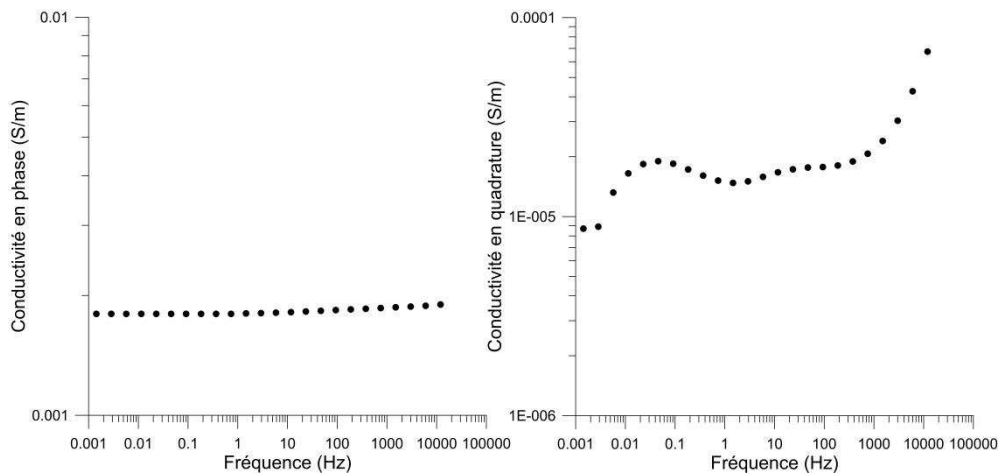


Figure 2-13 : Exemple de représentation des données de PPS en termes de conductivité en phase et en quadrature.

2.2.3.2. Mise en œuvre sous forme de sondage de PPS

Le sondage de PPS permet de mesurer la résistivité et le déphasage sur une gamme de fréquence pour chaque espacement d'électrodes (Figure 2-3). Les mesures de PPS sur le terrain ont toujours été réalisées à l'aide d'un dispositif WS.

Les mesures de PPS sur le terrain ont été réalisées à l'aide du SIP Fuchs III développé par Radic Research. Cet appareil permet la mesure de la résistivité complexe sur la gamme de fréquence 1.43 mHz-20 kHz sur 7 décades de fréquences, avec une résolution de 1 mrad (Radic, 2004). L'injection de courant émise par le SIP Fuchs III est amplifiée par une unité de puissance de 600 W, qui permet également de stabiliser le signal. Tandis que des électrodes métalliques permettent l'injection du courant dans le sol, des électrodes impolarisables de type Petiau (2000) ont été utilisées pour la mesure, celles-ci étant stables dans le temps. Deux canaux disjoints sont utilisés pour mesurer le courant et le voltage. Les mesures de différence de potentiel sont transmises à une unité d'acquisition via des fibres optiques afin d'éviter le couplage électromagnétique des câbles avec le sol. Cette unité d'acquisition transmet les mesures de résistivité complexe à un ordinateur, ce qui permet la visualisation des données sur le terrain en temps réel.

En raison des phénomènes de couplage d'impédance mutuelle pouvant exister dans la gamme de fréquences utilisées (<10 kHz) et de l'importance de ces effets au regard des signaux recherchés, des précautions sont à prendre pour minimiser les phénomènes de couplage : (i) un étalonnage de l'appareil a été réalisé avant chaque sondage, (ii) des électrodes impolarisables ont été utilisées pour la mesure, et (iii) un arrangement particulier des câbles d'injection et de mesure a été utilisé. Ce dernier point est développé ci-après.

2.2.3.3. Limitation du bruit induit par le couplage électromagnétique

Nous avons effectué une étude spécifique visant à établir quelles sont les configurations électrodes-câbles les plus adaptées pour réduire les phénomènes indésirables d'impédance mutuelle entre les câbles d'injection et les câbles de mesure de potentiel. Vaudelet (2011) a mesuré sur site l'influence de la disposition des câbles sur l'effet de l'impédance mutuelle pour quatre dispositifs avec une même distance $AB/2$: les dispositifs « en ligne », « triangle » et « rectangle » dont les caractéristiques sont présentées sur la Figure 2-14. L'effet de l'impédance mutuelle le plus faible est mesuré avec le dispositif « rectangle » (Figure 2-15). Par ailleurs, l'augmentation de la distance entre les électrodes de mesure et l'unité d'acquisition n'apporte pas une diminution significative du phénomène de couplage.

Le programme Cr1DMod (Ingeman-Nielsen et Baumgartner, 2006) permet de modéliser l'impédance mutuelle en modélisant la résistivité complexe $\rho^*(\omega)$ pour un arrangement de câbles définis. Les résultats acquis sur le terrain par Vaudelet (2011) étaient en adéquation avec la modélisation Cr1DMod (Figure 2-15), ce qui a confirmé que la disposition des câbles avec le dispositif « rectangle » est le plus adapté.

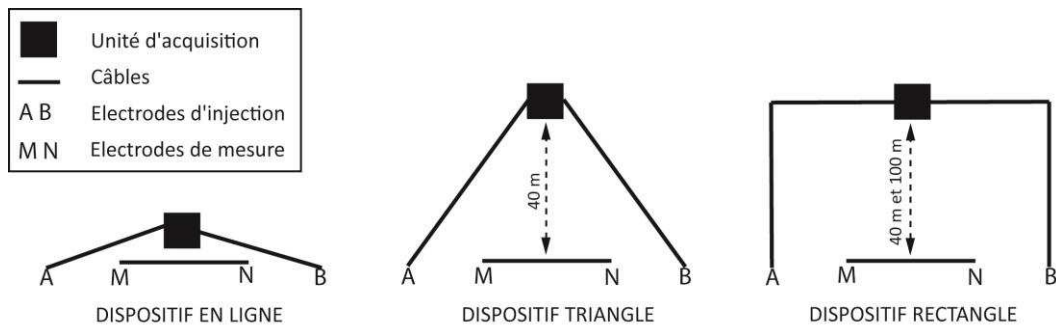


Figure 2-14 : Dispositifs possibles pour les mesures de PPS sur le terrain (Vaudelet, 2011).

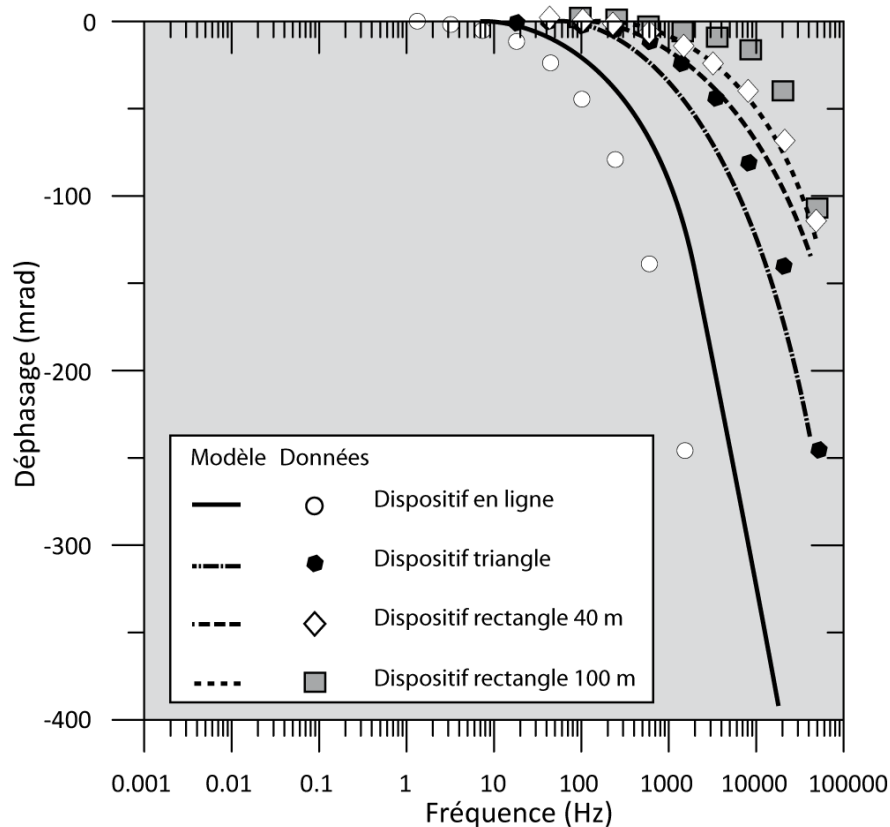


Figure 2-15 : Spectres de déphasage mesurés lors du sondage de PPS en configuration Wenner Schlumberger avec une distance entre les électrodes d'injection $AB=16$ m et une distance entre les électrodes de mesures $MN=8$ m. Chaque spectre a été mesuré en utilisant une disposition de câbles différente. L'erreur sur le déphasage fournie par l'appareil est contenue dans la taille des symboles. Les traits pleins sont les spectres modélisés par Cr1Dmod (Vaudelet, 2011).

Ces résultats concernant la disposition des câbles et l'influence de cette disposition sur la prise en compte du couplage électromagnétique est développé dans l'article « Cable arrangement to reduce EM coupling effects in spectral induced polarization studies » en attente de publication dans Geophysics et fourni en Annexe 2.

2.2.3.4. Traitement des données

Plusieurs niveaux d'informations peuvent être extraits de sondages de PPS.

Le premier niveau correspond aux informations de résistivité électrique d'un sondage de résistivité électrique classique : les résistivités apparentes mesurées pour une fréquence donnée peuvent être extraites pour être inversées. Leur inversion à l'aide d'algorithmes d'inversion tel que QWSELN dont le fonctionnement a été précédemment décrit permet d'obtenir un modèle de résistivités vraies sur une verticale.

A un second niveau, pour un quadripôle donné et en considérant le milieu homogène, il est possible d'extraire des informations physiques par l'utilisation de modèles théoriques ou semi-empiriques. Les modèles pouvant être utilisés sont développés dans la partie 2.3.

A un troisième niveau, une inversion Cr1DInv (Ghorbani *et al.*, 2009) des sondages de PPS peut être effectuée en utilisant l'ensemble des quadripôles du sondage afin d'obtenir une distribution des paramètres Cole-Cole sur une verticale. Ce code d'inversion est associé au code Cr1DMod qui permet de pouvoir prendre en compte les effets de couplage électromagnétique liés à la géométrie des câbles posés à la surface du sol.

De même que pour l'inversion de données de résistivité en courant continu et de chargeabilité, les modèles proposés ne sont pas uniques. La question de l'unicité de la solution est discutée dans la partie 2.3.3.2.

2.3. Description des phénomènes physiques liés à la conduction et à la polarisation : développement de modèles

Des modèles ont été développés afin de décrire les mesures de résistivité électrique en courant pseudo-continu ou de la résistivité électrique complexe. Le développement d'une description physique qui permette de traduire la réponse électrique mesurée correspond à la modélisation. Dans le cas présent, l'objectif principal de la modélisation est la compréhension des phénomènes électriques dans les milieux étudiés. L'utilisation de paramètres d'entrée *a priori* du modèle permet ensuite de calculer une réponse théorique. Celle-ci sera comparée à d'autres valeurs mesurées. Si les réponses théoriques et mesurées concordent, les paramètres du modèle développé pourront être considérés comme descriptifs du milieu étudié. Ce modèle reste cependant un modèle parmi d'autres. Au contraire, si les réponses théoriques et mesurées diffèrent, des ajustements du modèle peuvent être effectués, en prenant en compte davantage de phénomènes physiques par exemple. La validation d'un modèle se fait par la confrontation à un grand nombre de données.

Les modèles décrits sont ceux utilisés dans le cadre de cette thèse, c'est-à-dire : (i) les modèles semi-empiriques d'Archie (1942), (ii) les modèles semi-empiriques et mécanistiques associés à la polarisation de la DCE, et (iii) le modèle phénoménologique de Cole et Cole (1941).

2.3.1. Modèles semi-empiriques d'Archie en courant continu

Archie (1942) a utilisé les données expérimentales de conductivité en courant pseudo-continu d'un grand nombre d'échantillons partiellement saturés avec des solutions électrolytiques de salinités différentes et avec des lithologies non argileuses différentes. Deux lois ont été établies pour des milieux non argileux, qui permettent de relier la conductivité du milieu à la conductivité de l'électrolyte, en conditions saturées et non saturées.

2.3.1.1. Première loi d'Archie

Dans les milieux saturés sans argile où la conduction surfacique peut être négligée, la première loi d'Archie relie la résistivité totale de la roche ρ_r à la résistivité de l'eau porale ρ_w par le facteur de formation F (Archie, 1942) :

$$F = \frac{\rho_r}{\rho_w} \quad (2.27)$$

Où

$$F = \frac{\sqrt{t_o}}{\phi} \quad (2.28)$$

Avec t_o la tortuosité (-) et Φ la porosité. Des approximations empiriques permettent de simplifier cette dernière formule à

$$F = a\phi^{-m} \quad (2.29)$$

Avec m le facteur de cimentation et a le coefficient de saturation.

Tableau 2-2 : Valeurs usuelles des variables a et m dans la première loi d'Archie.

Type de roche	a	m
Roche détritique faiblement cimentée, porosité entre 25 et 45 %	0.88	1.37
Roche sédimentaire modérément cimentée, porosité entre 18 et 35%	0.62	1.72
Roche sédimentaire bien cimentée, porosité entre 5 et 25%	0.62	1.95
Formations meubles : sables et grès (Telford <i>et al.</i> , 1990)	0.62	2.15
Roche bien cimentée	1	2

La formule d'Archie n'est pas adaptée aux roches argileuses puisque la conduction surfacique se surajoute à la conduction électrolytique.

2.3.1.2. Deuxième loi d'Archie

La seconde loi Archie (1942) établit une relation directe entre la résistivité de la roche non argileuse et la résistivité du fluide en prenant en compte la saturation :

$$\rho_r = F \rho_w S^{-n} \quad (2.30)$$

avec S la saturation et n l'exposant de saturation variant peu autour de 2 (Telford *et al.*, 1990).

2.3.2. Modèles mécanistiques et semi-empiriques en PP

Les modèles mécanistiques permettent de caractériser un phénomène physique connu au travers de mesures par une formulation théorique. Ils permettent notamment de relier les phénomènes physiques aux mesures de conductivité complexe. L'objectif est d'établir des modèles mécanistiques, mais bien souvent des coefficients d'ajustement caractéristiques d'un milieu donné sont employés. Comparon (2005) a réalisé un inventaire des modèles existants pour une large gamme de fréquences.

2.3.2.1. Modèle associé à la polarisation de Maxwell-Wagner

Un des modèles les plus courants est fondé sur la théorie des milieux effectifs (Maxwell, 1873). Les propriétés électriques d'un matériau, constitué de plusieurs phases de propriétés physiques différentes, dépendent à la fois des fractions volumiques des différentes phases, de la géométrie et de l'organisation de ces différentes phases. Or les phénomènes se produisant au niveau des interfaces de ces différentes phases sont difficiles à exprimer selon des formulations mathématiques simples. La théorie des milieux effectifs permet de prendre en compte le milieu dans son ensemble, en considérant un comportement moyen.

Les travaux de Wagner (1924), repris par Bruggeman (1935) caractérisent le comportement d'un mélange constitué de sphères en solution, formant des milieux de propriétés diélectriques différentes. La conductivité effective σ du mélange y est exprimée en fonction des conductivités du fluide σ_w et du solide σ_s ainsi que de la porosité ϕ . Hanai (1968) généralise ce modèle aux conductivités complexes, en considérant que l'intérieur des sphères constitue un isolant électrique et que leur conductivité dépend de la conductivité de surface.

$$\frac{\sigma^* - \sigma_s^*}{\sigma_w^* - \sigma_s^*} \left(\frac{\sigma_w^*}{\sigma^*} \right)^{1/3} = \phi \quad (2.31)$$

Ce modèle est appelé modèle Maxwell-Wagner-Bruggeman-Hanai. Il a été généralisé aux mélanges dont les grains ne sont pas sphériques (Sen *et al.*, 1981 ; Mendelson et Cohen, 1982 ; Bussian, 1983) :

$$\frac{\sigma^* - \sigma_s^*}{\sigma_w^* - \sigma_s^*} \left(\frac{\sigma_w^*}{\sigma^*} \right)^D = \phi \quad (2.32)$$

avec D l'exposant de polarisation qui dépend de la forme des grains et qui est un paramètre empirique. L'exposant D peut être formulé avec l'indice d'Archie m tel que

$$m = \frac{1}{1-D} \quad (2.33)$$

ce qui permet de formuler la conductivité effective selon l'approche de Bruggeman-Hanai-Sen :

$$\sigma^* = \frac{\sigma_w^*}{F} \left(\frac{1 - \sigma_s^*/\sigma_w^*}{1 - \sigma_s^*/\sigma^*} \right)^m \quad (2.34)$$

En négligeant la conductivité de surface σ_s^* , on retrouve la première loi d'Archie :

$$\sigma^* = \frac{\sigma_w^*}{F} \quad (2.35)$$

Dans ce cas, la polarisation du milieu est liée à la structure du milieu poreux, notamment la forme des grains D , le facteur de formation F ou l'exposant m .

2.3.2.2. Modèles associés à la polarisation de la DCE

Leroy *et al.* (2008) puis Revil et Florsch (2010) supposent que le contact entre les grains provoque le chevauchement des couches diffuses. L'accumulation de charges dans la couche

diffuse et de ce fait la polarisation de celle-ci sont inhibées. Aussi, la déformation de la couche diffuse est donc faible ou nulle (Figure 2-7). De ce fait, nous nous concentrerons sur les effets de la polarisation de la couche de Stern.

Calcul de la taille de grain

Des modèles décrivant l'effet d'un courant électrique alternatif ou en créneaux sur la polarisation d'un grain recouvert d'une DCE ont notamment été développés par O'Konski (1960), Schwarz (1962), Schurr (1964), De Lima and Sharma (1992), Dukhin et Shilov (2002), Revil et Florsch (2010). L'ensemble de la théorie est reprise notamment dans Vaudelet *et al.* (2011b).

O'Konski (1960) a calculé la polarisation de particules sphériques de diamètre d dans un fluide de conductivité donnée en introduisant une conductivité de surface qui dépend de la fréquence. O'Konski (1960) lie cette conductivité de surface au déplacement des ions dans la DCE sous l'effet d'un champ électrique. Schwarz (1962) impose la condition que les ions se déplaçant dans la couche de Stern ne peuvent s'extraire de celle-ci. Un temps de relaxation τ peut alors être défini, dépendant à la fois du diamètre moyen d du grain considéré et du coefficient de diffusion D^{DCE} de l'ion dans la DCE :

$$\tau = \frac{d^2}{8D^{DCE}} \quad (2.36)$$

En considérant une dispersion de Debye,

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.37)$$

il est alors possible de modéliser le diamètre moyen du grain d en fonction de la fréquence de pic de phase f_{pic} et de coefficient de diffusion D^{DCE} (par exemple Schmutz *et al.*, 2010) :

$$d = \sqrt{\frac{4D^{DCE}}{f_{pic}\pi}} \quad (2.38)$$

Pour le calcul du temps de relaxation, Binley *et al.* (2010) prennent également en compte la tortuosité t_0 (-) donnée par le produit du facteur de formation F par la porosité connectée ϕ :

$$\tau = \frac{t_o d^2}{8D^{DCE}} \quad (2.39)$$

Par ailleurs, dans les milieux poreux granulaires, une large distribution de tailles de grain ne permet pas d'identifier un temps de relaxation caractéristique du milieu (Koch *et al.*, 2009). En effet, plusieurs temps de relaxation relatifs à plusieurs tailles de grain entrent en jeu et leurs effets se superposent.

Polarisation de membrane

Afin d'expliquer le phénomène de polarisation de membrane, Revil et Florsch (2010) utilisent le nombre de Dukhin Du_0 :

$$Du_0 = \frac{\sigma_s^0}{\sigma_w} \quad (2.40)$$

avec σ_s^0 la conductivité de la phase solide et σ_w la conductivité de l'électrolyte.

Dans les milieux poreux, lorsque la valeur du nombre de Dukhin est élevée, le passage du courant électrique au niveau des pores est limité à la DCE (Revil et Florsch, 2010). La DCE étant principalement constituée de contre-ions, les mobilités anioniques et cationiques au niveau des pores sont différentes de celle de l'électrolyte : le transport des contre-ions est facilité tandis que le transport des co-ions est limité. Des accumulations locales de charges se produisent et augmentent la concentration ionique. Les gradients de densité de charge sont source de la dépendance fréquentielle de la polarisation (Revil et Cosenza, 2010).

La polarisation de membrane intervient lorsque le nombre de Dukhin est élevé, c'est-à-dire notamment :

- en présence d'argile : dans ce cas la conductivité de la phase solide σ_s^0 est élevée, ce qui contribue à l'augmentation du nombre de Dukhin ;
- lorsque la minéralisation de l'électrolyte est faible : dans ce cas, la conductivité de l'électrolyte σ_w est faible, ce qui contribue à l'augmentation du nombre de Dukhin.

Modèle de Waxman et Smits (1968) et Vinegar et Waxman (1984)

Waxman et Smits (1968) sont parmi les premiers à avoir modélisé la réponse de la conductivité en phase de sables argileux. Leur modèle repose sur trois hypothèses : (i) la conductivité totale est la somme des contributions de la conductivité du fluide et de la conductivité surfacique liée à la présence de minéraux argileux, (ii) le courant dû aux argiles suit le même chemin dans la roche que celui créé par les ions dans les pores, et (iii) la conductivité de surface est liée à l'échange de cations à la surface des argiles, et elle est proportionnelle à la

concentration en cations. Il est à noter que la deuxième hypothèse est un cas particulier compte tenu des mécanismes de polarisation relatifs à l'existence de la DCE.

En reprenant pour partie le modèle de Waxman et Smits (1968), Vinegar et Waxman (1984) ont développé un modèle afin de relier la réponse PP de sables argileux à des propriétés pétrophysiques comme la saturation en huile. Les paramètres de PP (conductivité en phase et en quadrature) y sont modélisés selon deux mécanismes : (i) le déplacement des contre-ions le long de la couche de Stern et (ii) le blocage de ces ions au niveau des membranes. Dans ce modèle, les conductivités en quadrature sont globalement indépendantes de la fréquence sur la gamme 3-1000 Hz.

Pour des sables saturés à la fois en eau et en huile non mouillante vis-à-vis de la phase solide, les conductivités en phase σ' et en quadrature σ'' sont liées à la saturation par des lois en puissance :

$$\sigma' = \frac{S_w^n}{F} \left(\sigma_w + C_{th}'' \frac{Q_v}{S_w} \right) \quad (2.41)$$

$$\sigma'' = \frac{S_w^p}{F\phi} Q_v \lambda_a \quad (2.42)$$

avec S_w la saturation partielle en eau, F le facteur de formation, ϕ la porosité, Q_v la capacité d'échange cationique, n et p les facteurs de saturation. De façon empirique, Vinegar et Waxman (1984) ont noté que le facteur n était proche de 2. Les auteurs ont proposé une relation supplémentaire pour relier les deux exposants n et p :

$$p = n - 1 \quad (2.43)$$

Cette relation permet de déterminer indépendamment les facteurs n et p pour le type d'huile étudié par Vinegar et Waxman (1984). Ainsi, à partir de mesures de conductivité en phase, il serait possible de déduire les valeurs de conductivité en quadrature en fonction de la fréquence. Nous verrons cependant dans le Chapitre 4 que la relation reliant les facteurs p et n n'est pas vérifiée pour tous les types d'huile.

Modèle de Schmutz *et al.* (2010)

Revil et Florsch (2010), Schmutz *et al.* (2010) et Vaudelet (2011) ont étendu le modèle de Vinegar et Waxman (1984) afin de prendre en compte une distribution de temps de relaxation. Les auteurs parviennent ainsi à prédire les valeurs de déphasage θ_ρ , de conductivités en phase σ'_0 et en quadrature σ''_0 à la fréquence de relaxation :

$$\theta_0 = -2 \frac{\Sigma_s (F-1)}{\sigma_w d} \exp\left(\frac{\hat{\sigma}^2}{2}\right) S_w^{-b} \quad (2.44)$$

$$\sigma'_0 = \frac{S_w^n}{F} \sigma_w \quad (2.45)$$

$$\sigma''_0 = -\frac{1}{d} \frac{(F-1)}{F} \Sigma_s \exp\left(\frac{\hat{\sigma}^2}{2}\right) S_w^p \quad (2.46)$$

avec Σ_s la conductivité spécifique de surface (S), F le facteur de formation, S_w la saturation en eau, d la taille moyenne de grain, p l'exposant de la loi de Vinegar et Waxman (1984), $2\hat{\sigma}$ l'écart type de la distribution de temps de relaxation, et b empiriquement proche de 1.

2.3.3. Modèles phénoménologiques en PP

Les modèles phénoménologiques permettent une description quantitative des mesures PP, basée sur des observations macroscopiques. Un des « avantages » des modèles phénoménologiques par rapport aux modèles mécanistiques est qu'il est possible de s'affranchir de la compréhension de l'origine microscopique des phénomènes.

La réponse électrique du sous-sol peut en première approximation être considérée comme un analogue d'un circuit électrique, comme cela peut être le cas dans le modèle Cole et Cole (1941).

2.3.3.1. Formulation du modèle de Cole et Cole (1941)

La polarisation dans un milieu quelconque est le fait de plusieurs processus de relaxation caractérisés par des temps de relaxation différents. Un milieu quelconque, constitué d'éléments conducteurs et polarisants (Figure 2-16a), peut dans une certaine mesure être assimilé à un circuit électrique (Figure 2-16b). Dans le modèle de Cole et Cole, le milieu peut être vu comme l'association en parallèle (i) d'un chemin ionique libre ou réseau poral non polarisable, et (ii) d'un élément (minéral métallique, argileux...) en relation avec un électrolyte où a lieu un phénomène de polarisation.

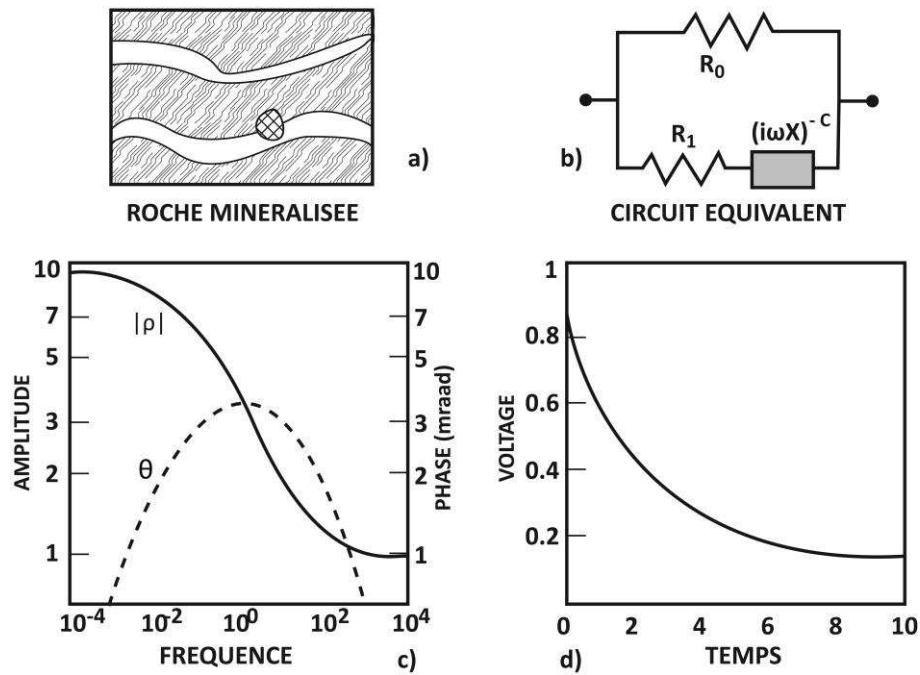


Figure 2-16 : a) Roche minéralisée dont une section est obstruée b) Circuit équivalent de cette roche minéralisée c) Réponse de ce circuit dans le domaine fréquentiel d) Réponse de ce circuit dans le domaine temporel (modifié de Pelton *et al.*, 1978).

Le modèle Cole et Cole (1941) permet de modéliser la réponse électrique du milieu en fonction de quatre paramètres (Pelton *et al.*, 1978) :

- ρ_0 la résistivité électrique à 1 Hz;
- m la chargeabilité intrinsèque (-) :

$$m = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_\omega} \quad (2.47)$$

où ρ_ω est la résistivité à haute fréquence ;

- τ la constante de temps de l'effet de polarisation provoquée, ou temps de relaxation ;
- c l'exposant qui caractérise la dépendance en fréquence du phénomène :

$$\rho^*(\omega) = \rho_0 \left[1 - m \left(1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^c} \right) \right] \quad (2.48)$$

où lorsque l'on compare ce modèle au circuit équivalent Figure 2-16b :

$$m = \frac{1}{1 + \frac{R_1}{R_0}} \quad (2.49)$$

et

$$\tau = X \left(\frac{R_0}{m} \right)^{1/c} \quad (2.50)$$

La forme généralisée du modèle Cole-Cole est donnée par Pelton (1977) et reprise par Ghorbani *et al.* (2009) :

$$\rho^*(\omega) = \rho_0 \left[1 - m \left(1 - \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^c)^a} \right) \right] \quad (2.51)$$

Plusieurs formes particulières du modèle Cole-Cole généralisé existent :

- si $a=c=1$, il s'agit d'un modèle de Debye ; τ correspond au temps de relaxation de la courbe exponentielle de décroissance qui décrit la décharge d'une capacitance dans un circuit électrique. Ce modèle est le plus simple mathématiquement pour décrire la relaxation d'un milieu, caractérisé par un seul temps de relaxation ;

- si $c=1$, c'est un modèle Cole-Davidson (Davidson et Cole, 1950), qui permet d'avoir une distribution asymétrique du temps de relaxation ;

- si $a=1$, il s'agit du modèle Cole-Cole standard (Cole et Cole, 1941) (Figure 2-16b).

La description standard du modèle Cole-Cole est réalisée en fonction de la fréquence, mais l'obtention des paramètres Cole-Cole a également été définie dans le domaine temporel. Les paramètres du modèle sont les mêmes, à savoir : (i) la chargeabilité au sens de Seigel (1959) ; (ii) le temps de relaxation τ , calculé à partir de la courbe de décroissance du potentiel ; (iii) l'exposant c , estimé à partir de la courbure de la décroissance du potentiel.

2.3.3.2. Incertitude sur les paramètres Cole-Cole

Ghorbani *et al.* (2007) ont développé une approche Bayésienne afin d'inverser les paramètres Cole-Cole de la réponse électrique dans les domaines fréquentiel et temporel. Cette approche permet également d'analyser l'incertitude sur l'inversion grâce à la représentation des densités de probabilité pour chaque couple de paramètres (Figure 2-17).

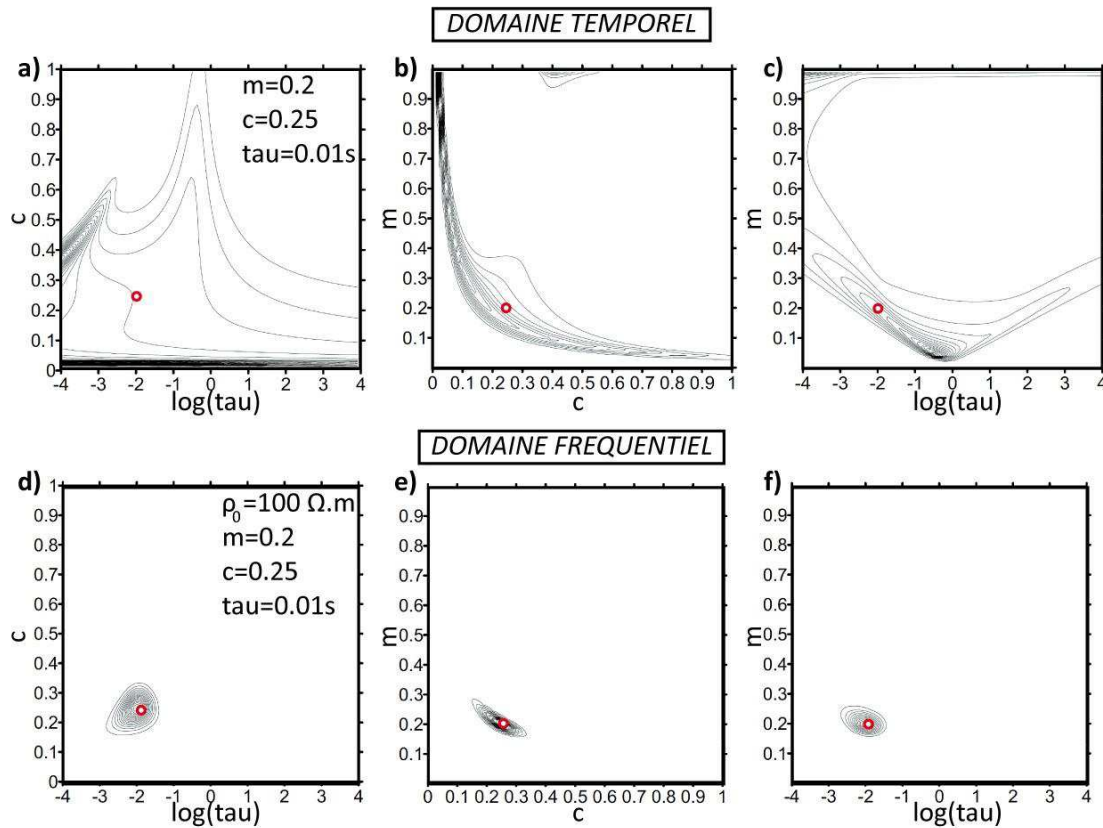


Figure 2-17 : Fonctions de densité de probabilité marginales des paramètres Cole-Cole, $\rho_0=100 \Omega.m$, $m=0.2$, $c=0.25$, $\tau=0.01$ s a) b) et c) *a posteriori* dans le domaine temporel ; d) e) et f) dans le domaine fréquentiel, pour des données synthétiques (modifié de Ghorbani *et al.*, 2007).

L'acquisition de données de PPT se fait le plus souvent en utilisant un, voire deux créneaux d'injection, ce qui équivaut à deux fréquences d'acquisition dans le domaine fréquentiel. Or, les mesures dans le domaine fréquentiel se font généralement sur des fréquences comprises entre 1 mHz et 10 kHz (e.g. Vaudelet *et al.*, 2011a), permettant de couvrir 10 à 12 fréquences.

En réalisant ce type d'acquisition « classique », il apparaît que l'incertitude sur l'estimation des paramètres Cole-Cole à partir de données de PP est beaucoup plus importante dans le domaine temporel (de l'ordre de 100 % sur la Figure 2-17a à c) que dans le domaine fréquentiel (Figure 2-17d à f). Selon Ghorbani *et al.* (2007), il est alors difficile, voire impossible de retrouver des valeurs correctes des paramètres Cole-Cole dans le domaine temporel.

Fiandaca *et al.* (2012) ont inversé des pseudo-sections de résistivité et de chargeabilité pour obtenir des paramètres Cole-Cole sur les sections. De manière à augmenter la fiabilité de l'inversion des paramètres Cole-Cole, une correction de la forme du courant injecté est implémentée par rapport aux travaux de Ghorbani *et al.* (2007). De plus, le constat de Fiandaca *et al.* (2012) par rapport aux travaux de Ghorbani *et al.* (2007) est que les constantes de temps τ

modélisées sont plus faibles que la première fenêtre d'acquisition de la courbe de décroissance du potentiel. Dans ces conditions, la résolution de la PPT ne peut pas être bonne.

Ainsi, Fiandaca *et al.* (2012) sont parvenus à réduire l'incertitude sur les modèles dans le domaine temporel.

2.3.3.3. Relations entre paramètres Cole-Cole et propriétés physicochimiques

Le modèle Cole-Cole a été largement utilisé dans la littérature et notamment par la communauté des géophysiciens. Les paramètres du modèle ont pu être liés à un certain nombre de propriétés physicochimiques du milieu :

- la résistivité électrique ρ_0 à 1 Hz (Chapitre 2.1.1.) ;
- la chargeabilité électrique décrit la magnitude de l'effet PP (e.g. Pelton, 1977) et dépend de la quantité d'éléments polarisables dans le milieu (e.g. Pelton *et al.*, 1978), du type d'éléments polarisables (e.g. Telford *et al.*, 1990), ainsi que de leur état de dissémination (Slater *et al.*, 2006) ;
- le temps de relaxation τ dépend de la taille des grains (e.g. Pelton *et al.*, 1978). Ce temps de relaxation a été relié à la taille de grains sphériques par une loi empirique par Nordsiek et Weller (2008) puis par une loi mécanistique par Revil et Florsch (2010). Des travaux ont également pris en compte ce paramètre pour prédire des propriétés physiques comme la conductivité hydraulique (Koch *et al.*, 2009 ; Weller *et al.*, 2010) ;
- l'exposant c varie avec la largeur de la distribution des temps de relaxation (e.g. Revil *et al.*, 2006) et de ce fait la largeur de distribution des éléments polarisables (e.g. Koch *et al.*, 2009).

2.4. Géoradar

Dans la gamme de fréquence 10^7 - 10^9 Hz, les phénomènes de polarisation dipolaire (Figure 2-6) qui existent entre des milieux de permittivité diélectrique différente permettent de mettre en évidence la présence d'interfaces, notamment lithologiques.

Les méthodes géoradar vont être sensibles à la présence de ces interfaces où se marquent un contraste entre des milieux de permittivités diélectriques différents.

2.4.1. Origine des signaux

Lorsque le milieu est diélectrique et que dans la gamme de fréquence 10^7 - 10^9 Hz la conductivité σ est faible ($< \sim 100 \Omega.m$), les phénomènes propagatifs prédominent (Annan, 2001) :

$$\frac{\sigma}{\omega} \ll \varepsilon \quad (2.52)$$

avec ω la fréquence angulaire et ε la permittivité diélectrique du milieu.

Les courants de déplacement dominant largement sur les courants de conduction, les ondes électromagnétiques du géoradar se propagent dans le sous-sol.

Les courants de déplacement sont sensibles à la permittivité diélectrique : la vitesse de l'onde électromagnétique v_{GPR} traversant le milieu peut être approximée par :

$$v_{GPR} = \sqrt{\frac{1}{\mu\varepsilon}} \quad (2.53)$$

avec μ la perméabilité magnétique du milieu.

Dans la gamme de fréquences utilisées par la méthode géoradar, les valeurs de permittivité diélectrique relative augmentent notamment avec la teneur en eau (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Valeurs de permittivité diélectriques relatives usuelles.

Milieu	Permittivité diélectrique relative
Quartz	4.5-4.7
Calcite	7-8
Roches sédimentaires	4-10
Argiles	5-40
Huile	2.2
Eau	80

La profondeur de pénétration de l'onde radar peut être approximée par l'épaisseur de peau δ (m) qui correspond à la distance à laquelle l'amplitude de l'onde se propageant dans un demi-espace homogène est atténuée d'un facteur $1/e$ (avec e le nombre d'Euler) par rapport à la surface (McNeill *et al.*, 1984) :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}} \quad (2.54)$$

avec μ la perméabilité magnétique du milieu.

2.4.2. Principe de la mesure

Le principe d'utilisation de la méthode géoradar consiste à générer une impulsion électromagnétique très haute fréquence qui se propage dans le milieu, se réfléchit aux interfaces

entre les milieux de permittivité diélectrique différente et est enregistrée par une antenne réceptrice.

Pour chaque position d'antenne émettrice et réceptrice, des temps aller-retour sont mesurés, relatifs au trajet de l'onde générée et réfléchi sur chaque interface. Plus ce temps aller-retour est élevé, plus l'interface ayant généré la réflexion est profonde.

2.4.3. Mise en œuvre et traitement

Les acquisitions géoradar ont été effectuées en mode réflexion. Cette configuration est couramment utilisée car elle permet d'obtenir rapidement une imagerie du milieu. La distance entre l'antenne émettrice et réceptrice est constante et l'ensemble du dispositif est déplacé le long d'un profil.

Une impulsion est générée par l'antenne émettrice en direction du sol (Figure 2-18). L'antenne réceptrice enregistre les ondes directes transmises, réfléchies et diffractées. Le déplacement du dispositif permet l'acquisition des traces sur un profil, ce qui constitue un radargramme, c'est-à-dire une coupe où sont représentés l'amplitude et le temps d'arrivée de chaque onde réfléchi en fonction de la distance sur le profil. Le temps d'arrivée de chaque onde réfléchi, exprimé en temps double (aller-retour de l'onde) peut être converti en profondeur *via* la valeur de permittivité diélectrique du milieu.

L'acquisition géoradar a été effectuée à l'aide du dispositif SIR3000 développé par GSSI. Des antennes de 200 MHz et 400 MHz ont été utilisées.

Les données ont ensuite été représentées à l'aide du logiciel Radan 7 développé par GSSI.

Les seuls traitements effectués sont le réglage de l'offset, c'est-à-dire le temps d'arrivée de l'onde directe, et une migration des données.

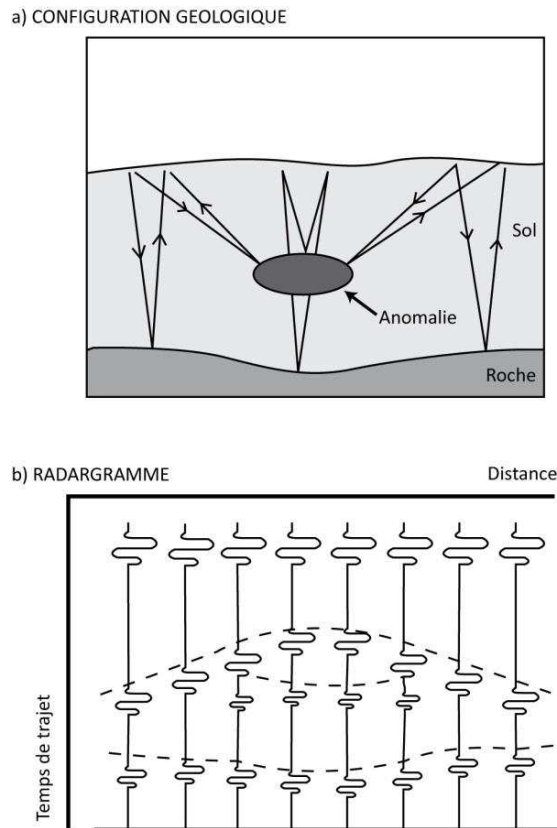


Figure 2-18 : Acquisition géoradar en mode réflexion a) configuration géologique b) radargramme enregistré (modifié de Annan, 2001).

2.5. Bilan sur les méthodes géoélectriques

Les méthodes géoélectriques sont fondées sur la mesure des paramètres de conductivité/résistivité électrique et permittivité diélectrique, et présentent une complémentarité entre elles :

(i) l'électromagnétisme à faible nombre d'induction permet de mesurer la conductivité électrique apparente. Elle est rapide à mettre en œuvre et fournit généralement des résultats sous forme de cartes. Comme ces techniques possèdent une profondeur d'investigation limitée avec les équipements employés et compte tenu de la faible résolution latérale, les méthodes de résistivité électrique sont également utilisées ;

(ii) sur le terrain, la méthode de résistivité électrique en courant pseudo-continu est le plus souvent mise en œuvre sur le terrain sous forme de tomographies qui permettent, après utilisation de processus d'inversion, l'obtention de coupes ou sections de résistivités électriques vraies ; cette méthode est plus longue à mettre en œuvre que l'électromagnétisme à faible nombre d'induction, mais elle permet d'atteindre des profondeurs d'investigations plus importantes en ayant de meilleures résolutions latérale et surtout verticale si les cibles sont résistantes ;

(iii) afin de différencier les phénomènes de conduction des phénomènes de polarisation métallique et/ou électrochimiques, les méthodes de PP peuvent être mises en œuvre. Sur le terrain la méthode de PPT peut être mise en œuvre sous forme de tomographies en prenant en compte des précautions particulières, et permet l'obtention de coupes ou sections de chargeabilités vraies après inversion. Sur le terrain également, la méthode PPS, utilisée dans la gamme de fréquences 10^{-3} - 10^3 Hz, plus riche en informations mais plus coûteuse en temps, est rarement mise en œuvre sous forme de tomographie mais plutôt sous forme de sondages ;

(iv) des modèles semi-empiriques ou mécanistiques ont été développés de manière à comprendre les mécanismes de réponse, et à réaliser des interprétations fiables concernant les mesures *in situ* principalement ;

(v) le géoradar, dont les mesures reposent sur les contrastes de permittivités diélectriques du milieu et permettent d'imager des discontinuités diélectriques de ce milieu, généralement sous forme de coupes.

Dans le chapitre suivant, un état de l'art est réalisé concernant l'emploi des méthodes précédemment citées pour l'étude des pollutions hydrocarbonées.

Chapitre 3 : Pollutions hydrocarbonées :
Etat de l'art du comportement dans les
sols et de l'impact sur la réponse
géophysique

Afin de permettre la caractérisation de pollutions hydrocarbonées à l'aide de méthodes géophysiques, il est nécessaire de définir l'objet d'étude, c'est-à-dire les hydrocarbures. Leurs propriétés physicochimiques sont brièvement présentées, ainsi que leur comportement dans les sols et les eaux. Les propriétés des hydrocarbures sont susceptibles d'évoluer dans le temps, principalement lorsque des processus de dégradations chimiques ou bactériennes interviennent. Un état de l'art des effets de ces processus de dégradation dans les milieux poreux est réalisé.

L'étude des hydrocarbures à l'aide de méthodes géophysiques est effectuée depuis les années 1980, aussi bien à l'échelle du laboratoire que *in situ*.

Un état de l'art des études à l'échelle du laboratoire est réalisé en précisant notamment les facteurs qui ont une influence notable pour nos études comme le milieu d'étude, le type d'hydrocarbure étudié ou l'influence de processus de dégradation.

L'état de l'art des études *in situ* porte sur l'ensemble des méthodes géophysiques utilisées dans des contextes variés dans l'objectif de caractériser le contexte géologique ou hydrogéologique du site impacté, la contamination en elle-même, voire son évolution temporelle.

3.1. Hydrocarbures et pollutions hydrocarbonées

3.1.1. Description des hydrocarbures

Les molécules organiques sont composées d'atomes de carbone C, liés à un ou plusieurs atomes d'hydrogène H, et ont pour formule générale C_xH_y avec x et y les nombres respectifs d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il existe plusieurs centaines de milliers de molécules organiques utilisées dans l'industrie et plusieurs dizaines de milliers de molécules d'usage courant. Un inventaire des hydrocarbures n'est donc pas possible comme c'est le cas pour les métaux notamment. Seront présentées ici deux classes d'hydrocarbures couramment rencontrées dans les pollutions des sols et des eaux : les produits pétroliers bruts, complexes, et les produits raffinés, plus spécifiquement l'essence.

3.1.1.1. Produits pétroliers bruts

Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante du brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts (Soltani, 2004). Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentes en proportions variables selon l'origine (Soltani, 2004) : les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures

aromatiques et polyaromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes (0 à 10 %) (Figure 3-1) :

- les hydrocarbures saturés regroupent les alcanes linéaires ou ramifiés et les cycloalcanes ;
- les hydrocarbures aromatiques comprennent un cycle présentant une alternance formelle de liaisons simples et doubles ;
- les composés polaires sont des molécules qui possèdent un moment dipolaire. C'est le cas des molécules hétérocycliques telles que des composés oxygénés, sulfurés ou azotés. Les acides carboxyliques sont des composés rencontrés fréquemment parmi les composés polaires ;
- les asphaltènes correspondent à une classe de composés de haut poids moléculaire. La structure de ces composés est mal connue, notamment du fait de leur composition chimique complexe. Il est à noter que les asphaltènes, du fait de cette complexité, possèdent généralement des propriétés polaires.

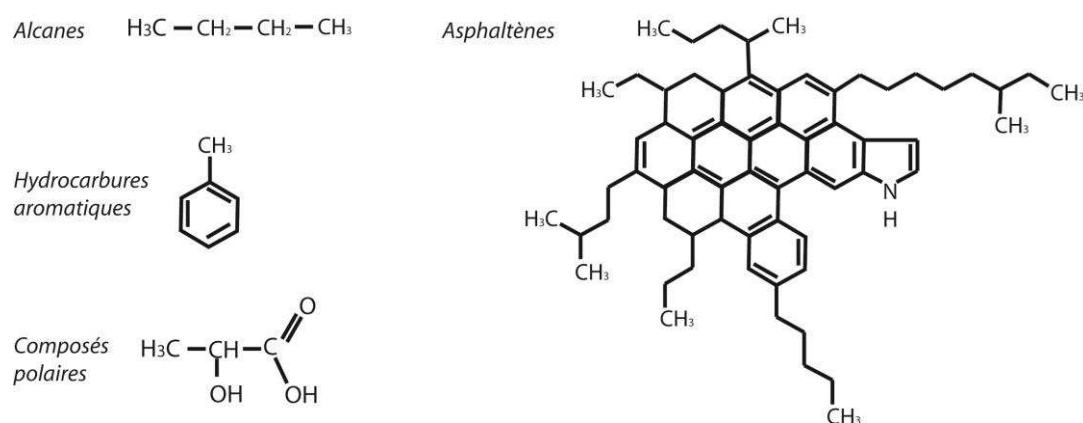


Figure 3-1 : Exemples de composés associés aux principales familles d'hydrocarbures.

3.1.1.2. Produits raffinés

Les essences sont un exemple de produit pétrolier raffiné. Elles sont essentiellement composées d'alcanes, de BTEX (Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène) et de molécules similaires. Les BTEX sont constitués d'un cycle benzénique unique. Ces molécules ont une faible solubilité dans l'eau ainsi qu'une densité inférieure à 1.

Les essences contiennent également des additifs qui élèvent le taux d'octane et évitent que les essences ne détonnent. Il s'agit, dans les essences non plombées, de molécules organiques proches du benzène et du toluène, comme le méthyl tert-butyl éther (MTBE) ou l'éthyl tert-butyl éther (ETBE).

3.1.2. Propriétés physiques des hydrocarbures et comportement dans le sous-sol

Le sol est principalement constitué de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes vivants. Ce système complexe contient deux fractions solides intervenant dans la sorption des polluants organiques : (i) la fraction minérale constituée de minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas) et secondaires, d'oxydes métalliques ou d'argiles, et (ii) la fraction organique formée en grande partie de cellulose et d'hémicellulose, de lignine, venant du matériel décomposé. Cette fraction organique intervient fortement dans la sorption des composés organiques tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Les principales propriétés physiques des hydrocarbures qui guident leur comportement électrique dans le sous-sol sont leur solubilité dans l'eau, leur mouillabilité vis-à-vis de la phase solide et leur résistivité électrique. Moins la solubilité d'un hydrocarbure dans la phase aqueuse est importante, plus cet hydrocarbure aura tendance à former une phase organique, appelée phase pure dans la suite du manuscrit. Les solubilités des hydrocarbures dans l'eau sont faibles : la solubilité du benzène à 25°C est de 1.79 g.l⁻¹ ; de façon plus générale, la solubilité de la fraction légère des HAP est de l'ordre de la dizaine de mg.l⁻¹ et la solubilité de la fraction la plus lourde des HAP est de l'ordre du µg.l⁻¹ (www.ineris.fr).

3.1.2.1. Comportement électrique et mouillabilité

Lorsqu'un milieu poreux est occupé par deux phases liquides immiscibles, il existe une interface nette entre ces deux phases, et l'une des phases entre préférentiellement en contact avec les surfaces minérales (Mayer et Hassanizadeh, 2005). En effet, des forces d'attraction entre les molécules sont présentes dans chaque fluide : les forces cohésives assurent la cohésion du fluide et les forces adhésives se manifestent à l'interface entre deux fluides. Lorsqu'une molécule est suffisamment éloignée de l'interface, seules des forces cohésives s'appliquent. Au contraire, lorsqu'une molécule se situe au niveau d'une interface, elle est soumise à la fois à des forces cohésives et à des forces adhésives. Dans le cas de l'eau et de l'air par exemple, les forces cohésives sont bien plus fortes que les forces adhésives entre les fluides et les deux fluides ne se mélangent pas.

Lorsque deux fluides immiscibles saturant une phase minérale solide :

- le fluide qui présente les forces adhésives les plus fortes vis-à-vis du minéral forme la phase mouillante. Dans ce cas, les forces adhésives entre le solide et l'un des fluides sont plus importantes que les forces cohésives au sein du fluide. L'angle de contact entre ce fluide et le

solide sera inférieur à 90° . Les fluides mouillants peuvent être l'eau (Figure 3-2a et c) ou les Non Aqueous Phase Liquids (NAPL) lorsque l'autre fluide en présence est l'air (Figure 3-2b) ;

- le fluide qui présente les forces adhésives les plus faibles vis-à-vis du minéral forme la phase non mouillante. Dans ce cas, les forces adhésives entre le solide et l'un des fluides sont moins importantes que les forces cohésives au sein du fluide. L'angle de contact entre ce fluide et le solide sera supérieur à 90° . Les fluides non mouillants peuvent être l'air ou les NAPL lorsque l'autre fluide en présence est l'eau (Figure 3-2).

Le fluide en contact avec le solide sera donc celui pour lesquelles les forces adhésives avec le solide sont les plus fortes.

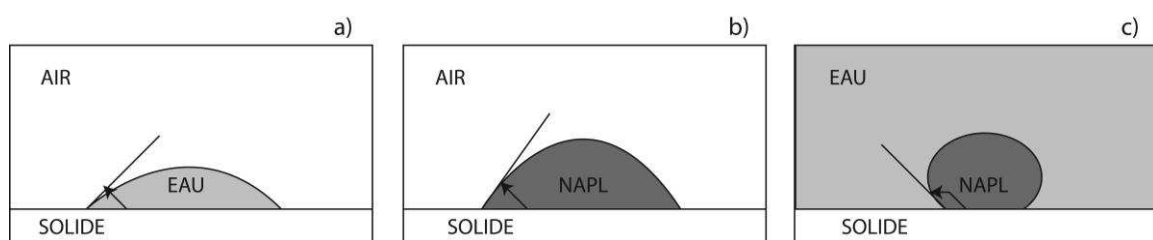


Figure 3-2 : Différence de mouillabilité entre l'eau et le NAPL vis-à-vis d'une surface solide (Bedient *et al.*, 1999).

En zone saturée les hydrocarbures possèdent des propriétés généralement non-mouillantes vis-à-vis des surfaces minérales (Mayer et Hassanizadeh, 2005 ; Atekwana et Atekwana, 2010) et vont être en contact principalement avec la phase aqueuse, tandis que la phase aqueuse aura une double interface : eau/huile et eau/grain (Figure 3-3). D'après Mayer et Hassanizadeh (2005), des exceptions existent (i) dans des environnements très secs où les hydrocarbures issus d'une fuite peuvent mouiller la phase solide, (ii) dans le cas de matériaux carbonatés, qui sont généralement préférentiellement mouillés par les hydrocarbures, ou (iii) dans des sols riches en matière organique. Ces exceptions peuvent constituer un système mouillable aux hydrocarbures. Par ailleurs, Buckley (1998) a noté que la mouillabilité d'une huile pouvait être modifiée par sa teneur en asphaltènes : ceux-ci, en tant que macromolécules, possèdent des fonctions polaires et peuvent s'adsorber à la surface du minéral.

Dans le cas où les hydrocarbures ont une affinité avec les surfaces minérales, due à la présence de composés polaires notamment, leurs propriétés deviennent mouillantes vis-à-vis des surfaces minérales et dans ce cas l'huile possède deux interfaces : eau-huile et huile-grain (Figure 3-3).

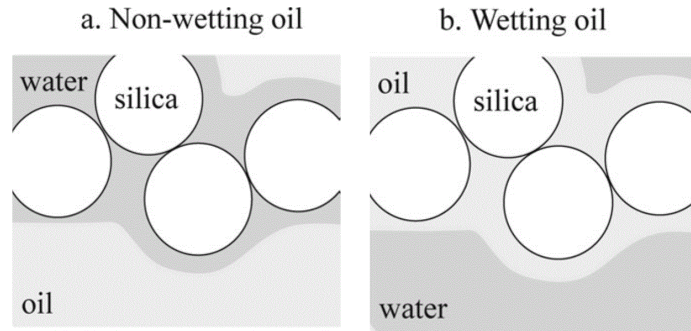


Figure 3-3 : Position des différentes phases solides, aqueuse et huile selon que l'huile soit a) non mouillante ou b) mouillante (Schmutz *et al.*, 2010).

Par ailleurs, les hydrocarbures non dégradés sont généralement considérés comme de bons isolants électriques (Atekwana et Atekwana, 2010). Les hydrocarbures peuvent cependant montrer d'autres types de comportement électrique. Chow *et al.* (2004) ont étudié le comportement électrique de différents bitumes, composés d'asphaltènes, résines, composés saturés et aromatiques, dont les proportions variaient. Les asphaltènes sont considérés ici comme la fraction des bitumes la plus polaire. L'augmentation de la part d'asphaltènes dans le bitume entraîne une augmentation de la conductivité du milieu.

3.1.2.2. Répartition des hydrocarbures dans le sous-sol

La répartition des hydrocarbures en subsurface dépend notamment de la densité de ceux-ci (Figure 3-4) :

- si leur densité est inférieure à 1, les hydrocarbures vont former une phase flottante à la surface piézométrique de la nappe ; il s'agit dans ce cas de Light Non Aqueous Phase Liquids (LNAPL),
- si leur densité est supérieure à 1, les hydrocarbures vont couler, migrer jusqu'à la base de la nappe et suivre la topographie de l'aquitard sous-jacent où ils peuvent se retrouver ainsi piégés dans des cuvettes, potentiellement déconnectées hydrauliquement les unes des autres ; on parle alors de Dense Non Aqueous Phase Liquids (DNAPL).

Dans les deux cas, la dissolution des hydrocarbures va créer un panache de pollution dans le sens des écoulements.

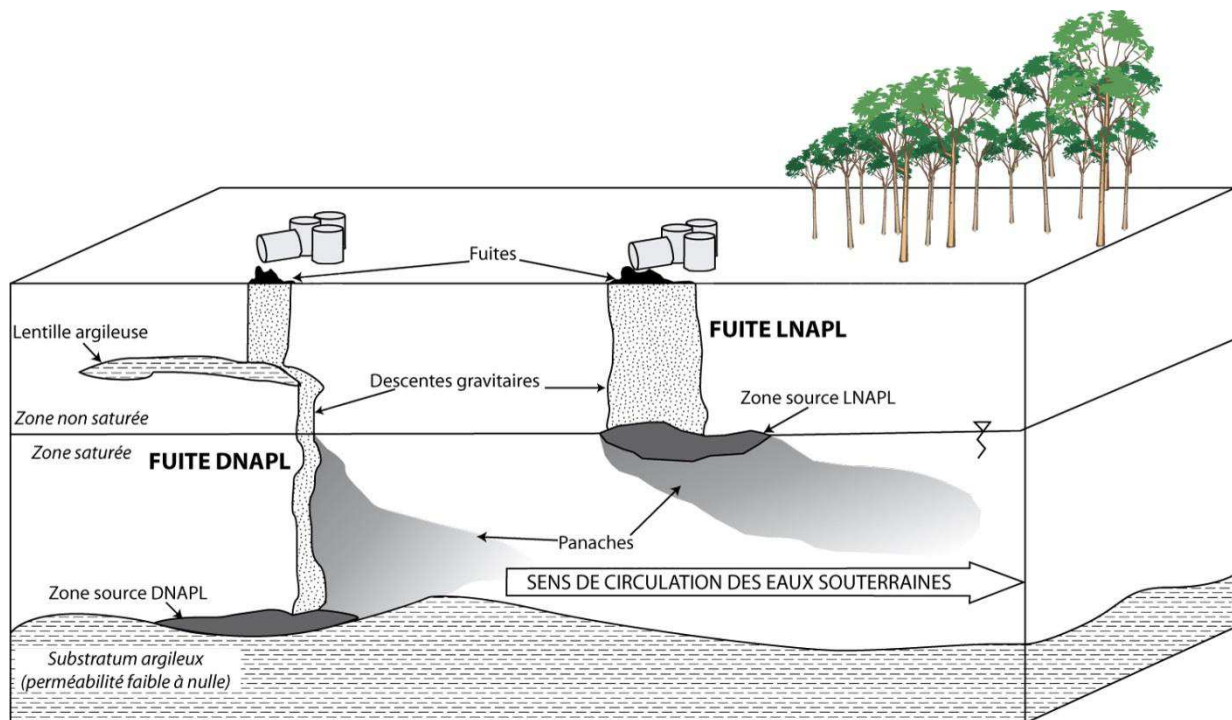


Figure 3-4 : Distribution des phases LNAPL et DNAPL dans les sols et les eaux.

Sauck (2000) a proposé un modèle pour expliquer la répartition des hydrocarbures dans les sols et les eaux à partir d'une fuite de LNAPL (Figure 3-5) :

- la zone vadose (2) située en dessous de la fuite de LNAPL (1) est directement impactée par la descente gravitaire des hydrocarbures ;
- lorsque les LNAPL atteignent la nappe, ils se concentrent à la surface de celle-ci formant la zone source (5). La porosité de cette zone est rarement occupée par 100 % de phase pure, mais plus généralement par moins de 50 % d'hydrocarbures mélangés avec de l'air, des gaz et de l'eau ;
- le battement de la nappe est susceptible de provoquer une variation du niveau des hydrocarbures induisant ainsi une imprégnation des zones sus- et sous-jacentes à la zone source. La phase résiduelle (4) située juste au-dessus de la zone source a précédemment été traversée par les hydrocarbures. Une part de ceux-ci n'est pas drainée de façon gravitaire et est toujours présente, liée aux grains ;
- juste au-dessus des zones source et résiduelle, la zone vadose (3) est chargée en vapeurs d'hydrocarbures, résultat de la volatilisation des hydrocarbures les plus volatils sous-jacents. Cette zone englobe par définition la zone (2) ;
- la fraction soluble de la zone source forme un panache d'hydrocarbures dissous dont la concentration diminue avec l'augmentation de la distance depuis la source (6) jusqu'à atteindre des concentrations nulles (8) ;

- les bordures de la zone source (7) sont un des sièges de la dégradation des hydrocarbures. Les phénomènes de dégradation des hydrocarbures participent à la diminution de concentration de ceux-ci au sein du panache.

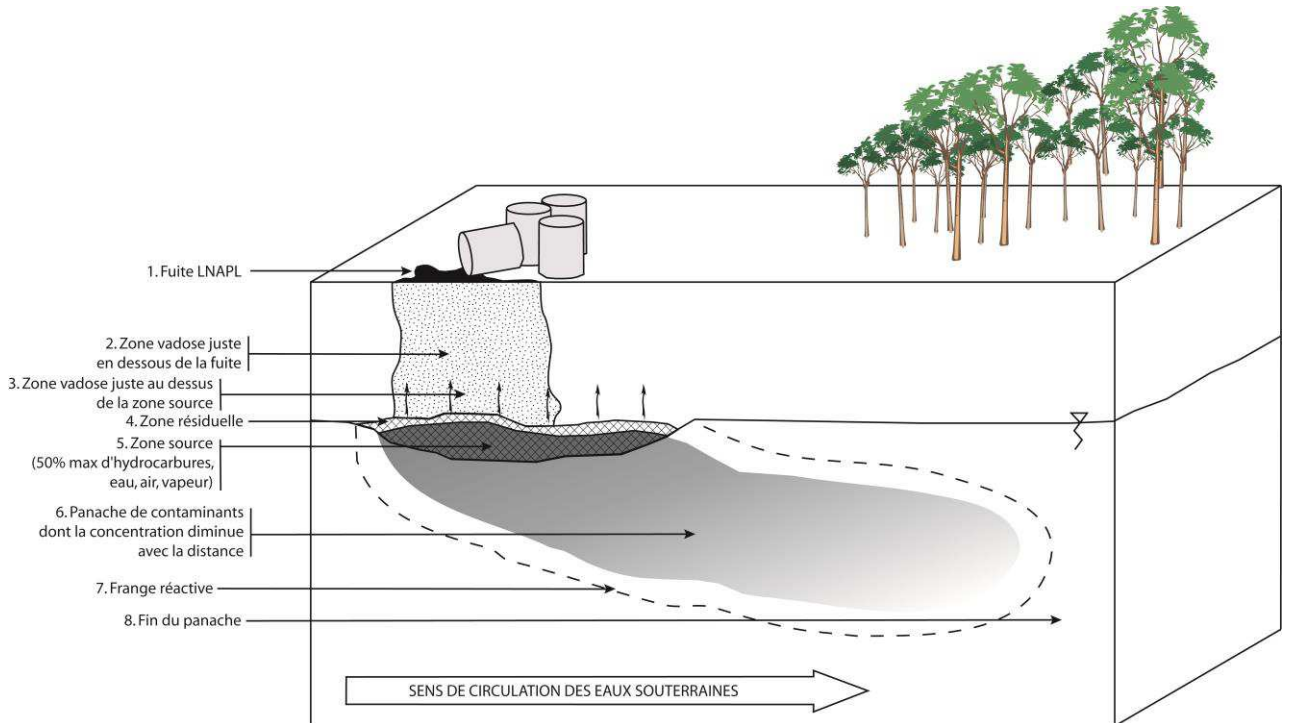


Figure 3-5 : Modèle d'une fuite de LNAPL, transfert et dégradation (modifié de Sauck, 2000).

3.1.3. Dégradation des hydrocarbures

En plus des phénomènes de volatilisation, de dilution et de sorption qui diminuent la concentration en hydrocarbures de l'amont vers l'aval, la dégradation va également diminuer la quantité d'hydrocarbures présents dans l'environnement. La dégradation consiste en une simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire.

Processus généraux de biodégradation des composés organiques

Les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation des hydrocarbures varient selon la présence d'accepteurs d'électrons, des variations de pH et de la présence de microorganismes, notamment bactériens (Figure 3-6). Les organismes capables de dégrader les hydrocarbures sont nombreux dans les sols et les eaux. Ridgway *et al.* (1990) ont dénombré plus de 300 espèces de bactéries capables de dégrader l'essence au sein d'un aquifère côtier. En effet, l'oxydation de composés différents, par exemple le toluène, le xylène ou le benzène, nécessite l'action de microorganismes différents (Soltani, 2004). Les microorganismes présents en conditions aérobies

sont les plus efficaces pour dégrader les hydrocarbures (Norris *et al.*, 1994). Cependant les organismes anaérobies parviennent également à dégrader les hydrocarbures en utilisant d'autres accepteurs d'électron comme les nitrates, les sulfates ou le fer ferrique (Widdel et Rabus, 2001).

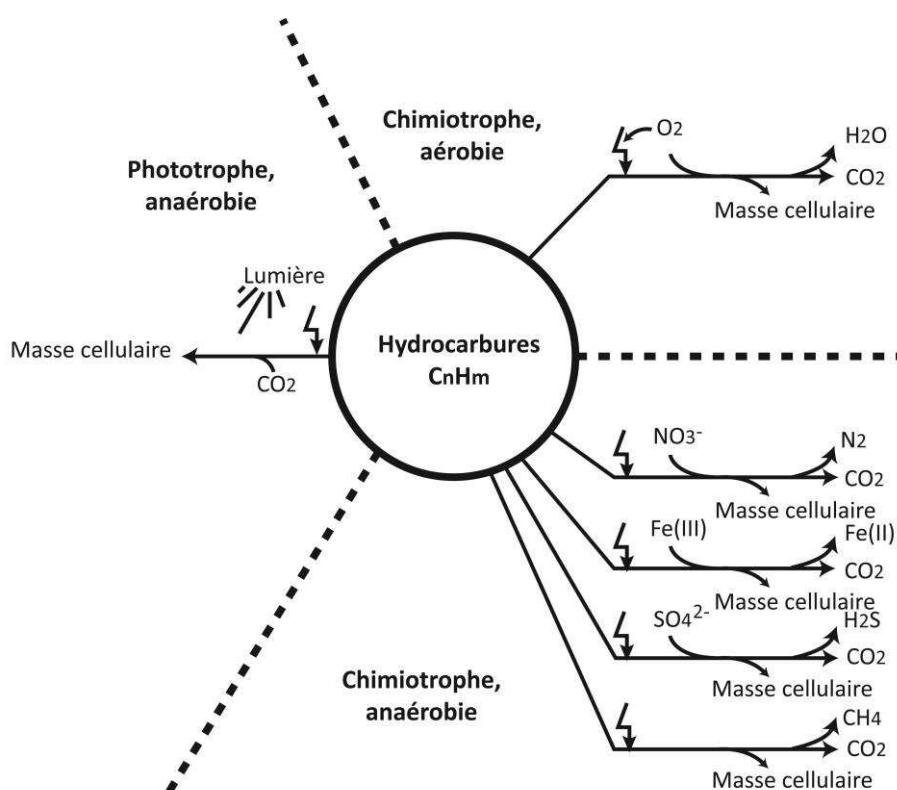
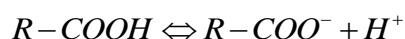


Figure 3-6 : Principe général de la dégradation des hydrocarbures (modifié de Widdel et Rabus, 2001).

La dégradation d'hydrocarbures, comme les hydrocarbures saturés cycliques ou les hydrocarbures aromatiques, conduit généralement à la formation d'acides carboxyliques (Soltani, 2004). Ces acides carboxyliques sont des composés polaires, réactifs avec l'eau et susceptibles de produire des charges négatives. Cette réaction peut être modélisée par :



Il est à noter que ces acides carboxyliques ne sont que des intermédiaires dans le processus de dégradation. Les produits finaux de dégradation sont majoritairement du CO₂, du CH₄ (Figure 3-6) et des ions HCO₃⁻ (Bennett *et al.*, 1993).

D'après Werkema *et al.* (2003), la zone résiduelle (4- Figure 3-5), soumise au battement annuel de la nappe, est le lieu d'une biodégradation active des hydrocarbures principalement par des organismes bactériens. Cette zone est en effet la plus favorable à l'activité bactérienne (Lee *et al.*, 2001). La frange réactive (7- Figure 3-5) est également un lieu de dégradation des

hydrocarbures : cette zone est marquée par le passage entre un milieu oxygéné⁷ et oxydant, qui correspond à l'extérieur du panache et un milieu anoxique et réducteur, qui correspond à l'intérieur du panache où la dégradation des hydrocarbures a lieu.

Atekwana et Atekwana. (2010) ont proposé un diagramme conceptuel afin de montrer les implications du développement bactérien dans les milieux poreux sur les propriétés physicochimiques (Figure 3-7) :

- la production de biomasse telle que les cellules microbiennes ou les biofilms est susceptible de modifier les paramètres hydrauliques du milieu poreux. Abdel Aal *et al.* (2010) ont remarqué que l'augmentation des concentrations cellulaires et la libération de substances exopolymériques (biofilms) provoque le blocage des pores, diminuant ainsi la perméabilité et la porosité ;

- la libération de produits de dégradation comme les acides organiques (Soltani, 2004) entraîne la dissolution des minéraux carbonatés (Bennett *et al.*, 1993) et siliceux (Bennett, 1991). Abdel Aal *et al.* (2006) ont mis en évidence le creusement des surfaces minérales dû à l'effet des acides organiques, provoquant l'augmentation de la rugosité des grains. Atekwana *et al.* (2004a) ont noté l'augmentation de la quantité de solides dissous⁸ dans les eaux porales ;

- en parallèle, les concentrations en ions inorganiques Fe^{2+} , Mn^{2+} (Baedecker *et al.*, 1993), Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- (Bennett *et al.*, 1993) augmentent et modifient la composition des eaux porales ;

- l'utilisation de l'oxygène et des accepteurs d'électrons par les microorganismes provoque une modification des conditions d'oxydo-réduction du milieu : Baedecker *et al.* (1993) ont montré que le panache était plus réducteur que le milieu non impacté par la contamination et sa dégradation ;

- les processus réactifs entre les microorganismes, les produits de dégradation et le milieu entraînent une dissolution des minéraux. Plus loin dans le panache, Bennett *et al.* (1993) ont noté une précipitation de la silice sous forme amorphe. Ce type de précipitation peut modifier dans une faible mesure la porosité et de ce fait la perméabilité du milieu.

⁷ Un milieu oxygéné est un milieu oxygéné au contraire d'un milieu anoxique qui est dépourvu de dioxygène

⁸ Selon la définition d'Atekwana *et al.* (2004a), les solides dissous regroupent l'ensemble des matériaux solides dont la taille est inférieure à 0.45 μm . Cette appellation regroupe donc les composés dissous ainsi qu'une partie des colloïdes.

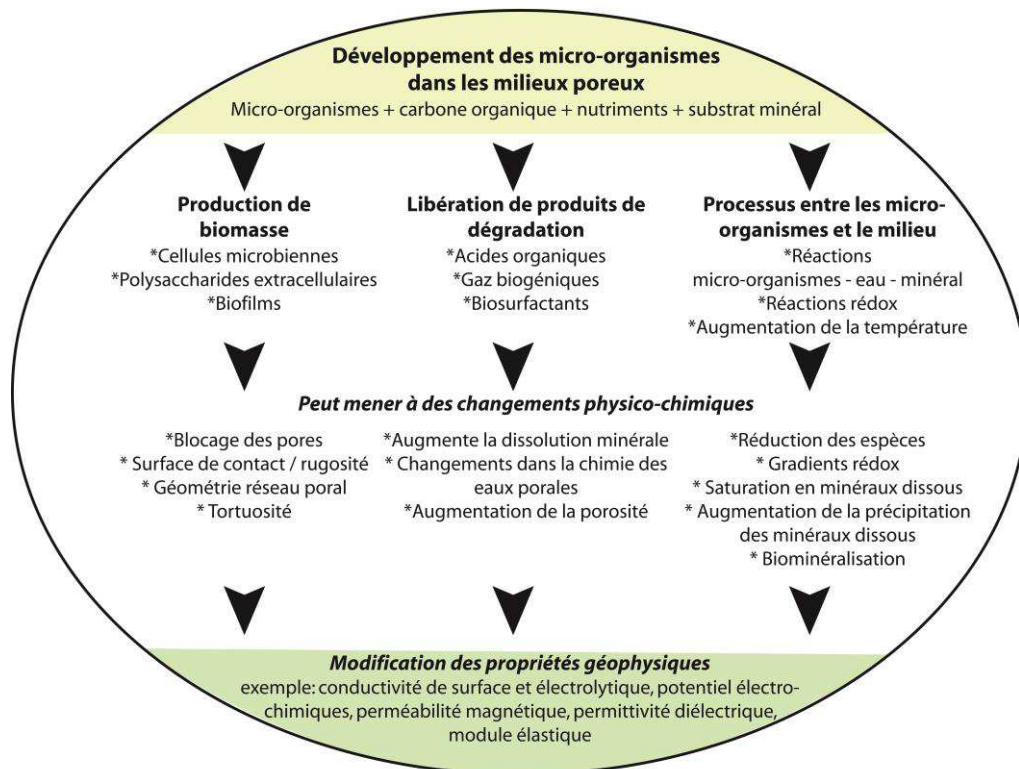


Figure 3-7 : Schéma conceptuel de la croissance des microorganismes dans les milieux poreux et des implications sur les propriétés physicochimiques (modifié de Atekwana et Atekwana, 2010).

La présence des hydrocarbures dans un milieu va modifier les propriétés physicochimiques de celui-ci. Les méthodes géophysiques, sensibles à ces propriétés physicochimiques, sont donc susceptibles de caractériser des milieux affectés par une pollution hydrocarbonée. Les processus de dégradation, notamment bactériens, vont modifier les propriétés physicochimiques du milieu contaminé. La réponse géophysique peut *a priori* évoluer selon l'état du milieu, et notamment selon l'état de dégradation des hydrocarbures présents dans le milieu.

3.2. Etat de l'art à l'échelle du laboratoire : impact des hydrocarbures sur la réponse géophysique

De nombreuses études de laboratoire se sont portées sur l'introduction d'hydrocarbures au sein de milieux contrôlés. La plupart du temps, les études sont effectuées en milieu saturé.

3.2.1. Influence des argiles

Dans un milieu contenant des argiles, principalement de la montmorillonite, Olhoeft (1985) a noté la diminution de la résistivité et du déphasage lors de l'ajout d'une pollution organique type

huile industrielle. La diminution du déphasage est reliée à l'adsorption de molécules organiques sur les surfaces argileuses et de ce fait à l'inhibition des processus d'échanges cationiques à la surface des argiles. L'ajout de polluants organiques dans un milieu argileux composé de smectite et comportant des acides humiques montre au contraire une augmentation de la résistivité et du déphasage. Dans ce cas, l'auteur relie l'augmentation du déphasage à l'apparition de nouveaux phénomènes de polarisation induits par la présence d'hydrocarbures : la présence d'hydrocarbures déstabilise les complexes argilo-humiques qui limitaient la capacité d'échange cationique des argiles.

Vanhala *et al.* (1992) et King et Olhoeft (1989) ont étudié à l'aide de la PPS le même hydrocarbure, le toluène, mais ont mesuré des comportements différents (Figure 3-8). Vanhala *et al.* (1992) travaillent avec un substrat silteux, dont la fraction argileuse a été retirée. Dans ce cas, la présence de toluène (2% volumiques) provoque une diminution de la résistivité et du déphasage aux fréquences inférieures à 10 Hz. King et Olhoeft (1989) ont quant à eux utilisé les données de Sadowski (1998) qui avait travaillé avec un substrat argileux (montmorillonite). Ils notent une augmentation de la résistivité avec l'ajout de toluène qu'ils lient à l'introduction du toluène résistant dans un matériau plus conducteur. Ils notent également une augmentation du déphasage qu'ils lient à la polymérisation du toluène à la surface de la montmorillonite, confirmée par des mesures de spectroscopie infrarouge. Ces travaux sont les seuls qui aient couplé des mesures de PPS sur un matériau contaminé à des mesures physiques complémentaires, ici des mesures de spectroscopie infrarouge.

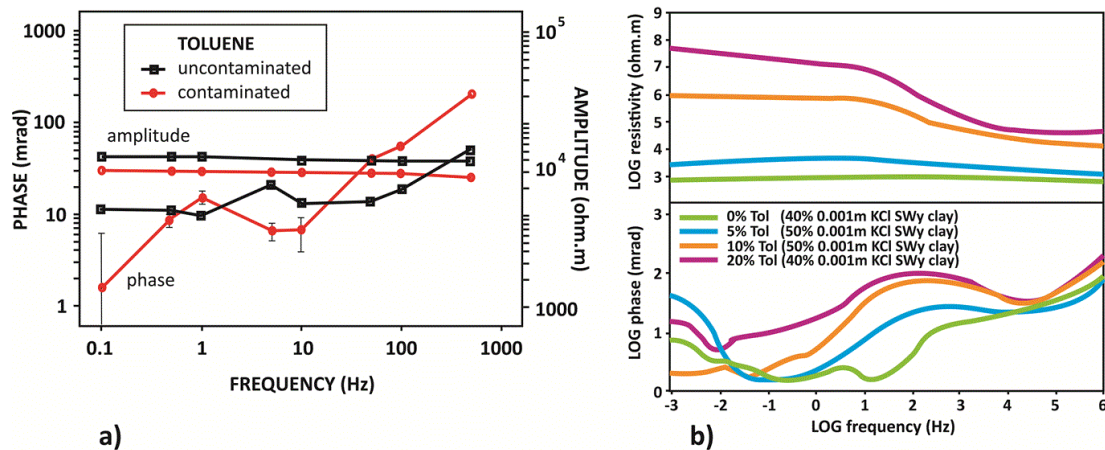


Figure 3-8 : a) Amplitude et déphasage en fonction de la fréquence de sédiments glaciaires non contaminés et contaminés au toluène (Vanhala *et al.*, 1992) b) Amplitude et déphasage en fonction de la fréquence d'argiles sableuses non contaminés et contaminés au toluène (King et Olhoeft, 1989, d'après les données de Sadowski, 1988).

Ces expériences portant sur l'étude des interactions entre les argiles et les contaminants organiques montrent à la fois une modification de la réponse géoélectrique et une diversité des signaux mesurés.

Brown *et al.* (2004) ont tenté de reproduire les résultats de King et Olhoeft (1989) (Figure 3-8b) en réalisant des mesures de PPS sur des milieux argileux (montmorillonite) non contaminés ou contaminés au toluène. Leurs résultats sur les milieux non contaminés sont similaires à ceux décrits par King et Olhoeft (1989). Par contre, les résultats acquis sur les échantillons contaminés ne montrent pas de différence claire d'avec les échantillons non contaminés.

Afin d'appréhender l'origine de ces différences, Ustra *et al.* (2012) ont renouvelé l'expérience décrite dans King et Olhoeft (1989) en prenant en compte les erreurs instrumentales et de préparation des échantillons, ainsi que l'évolution de la réponse PPS au cours du temps. Les mesures ont été réalisées sur une durée de 40 jours sur des milieux à des teneurs en montmorillonite de 5 et 10 %, contre 40 à 50 % de montmorillonite dans les travaux de King et Olhoeft (1989). Il apparaît qu'au début du suivi, la présence de toluène a un faible impact sur les mesures PPS : seule la conductivité en phase est impactée, quoique faiblement, par la présence de toluène juste après la préparation des échantillons (Figure 3-9a). A la fin de l'expérience, soit 40 jours après la préparation des échantillons, le toluène n'a plus d'impact sur la réponse PPS. Les auteurs concluent alors que la PPS n'est pas une méthode pertinente pour la détection de pollutions organiques comme le toluène dans des environnements argileux.

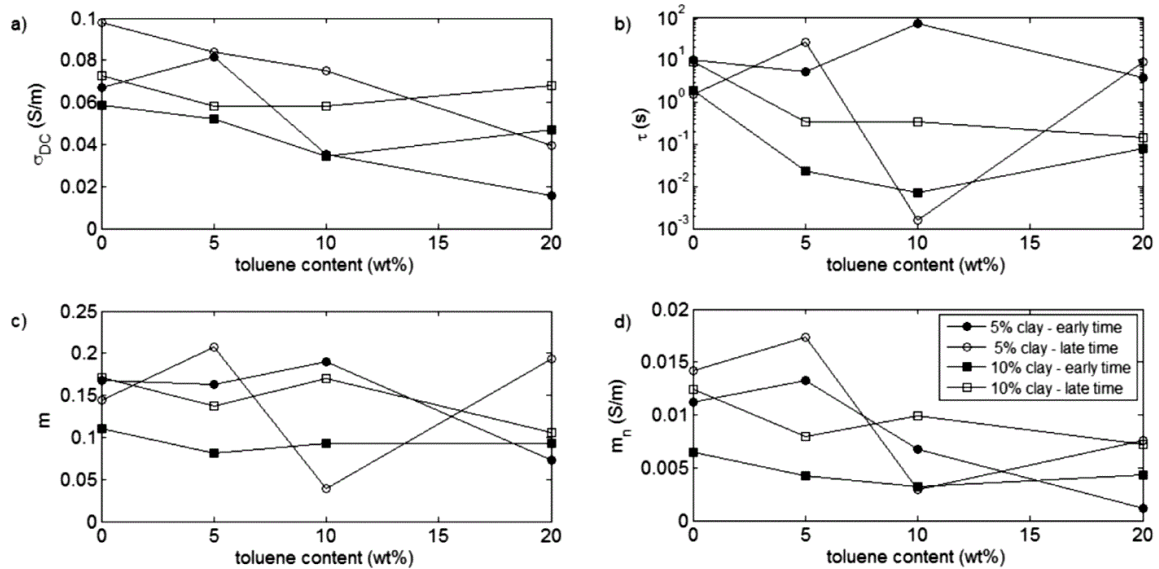


Figure 3-9 : Concentration en toluène en fonction a) de la conductivité en phase, b) du temps de relaxation, c) de la chargeabilité totale et d) de la chargeabilité normalisée (Ustra *et al.*, 2012).

3.2.2. Influence des huiles en milieux sableux, sans conduction de surface

3.2.2.1. Mesures en état stationnaire

Afin de s'affranchir des réactions entre les argiles et les contaminants organiques, des études ont été menées sur les milieux sableux saturés où la conductivité de surface induite par la présence d'argile peut être négligée.

L'introduction d'un polluant organique dans un milieu sableux peut augmenter à la fois la résistivité et le déphasage (Chambers *et al.*, 2004). Schmutz *et al.* (2010) ont mesuré la même tendance lors de l'ajout d'huile pétrolière non mouillante (Figure 3-10a et b) expliquée par la nature résistante de l'huile.

A l'inverse, Revil *et al.* (2011) ont noté une diminution de la résistivité et du déphasage lors de l'ajout d'huile pétrolière mouillante (Figure 3-10c et d). La diminution de la résistivité est expliquée par la part importante de composés polaires dans l'huile, susceptible de diminuer la résistivité de celle-ci. La diminution du déphasage est liée à la fois à la diminution de la résistivité et à la diminution des phénomènes aux interfaces évalués par le calcul de la conductivité en quadrature (Slater et Lesmes, 2002). Il est d'ailleurs à noter que dans les deux cas, huile non mouillante (Schmutz *et al.*, 2010) et huile mouillante (Revil *et al.*, 2011), la conductivité en quadrature diminue avec la saturation en huile, ce qui démontre une diminution des phénomènes de polarisation (Li *et al.*, 2001 ; Slater et Lesmes, 2002).

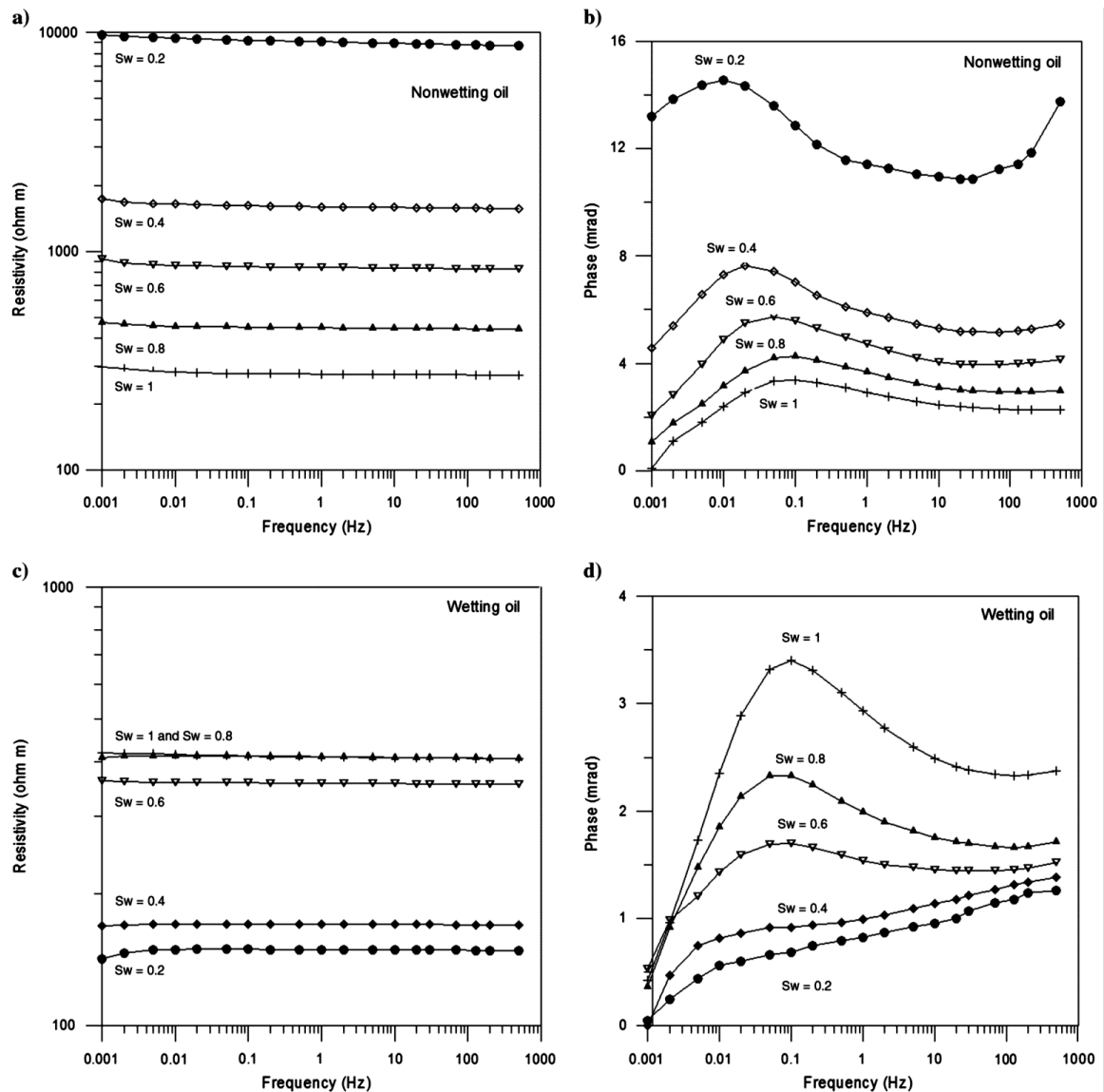


Figure 3-10 : a) et b) Impédance et déphasage en fonction de la fréquence pour une huile non mouillante à plusieurs saturations en eau dans un milieu sableux, d'après les données de Schmutz *et al.*, (2012) c) et d) amplitude et déphasage en fonction de la fréquence pour une huile mouillante à plusieurs saturations dans un milieu sableux (Revil *et al.*, 2011).

A partir de ces observations sur les huiles mouillantes et non mouillantes, un modèle conceptuel a été proposé par Revil *et al.* (2011) pour décrire les interactions existant à l'interface fluide-minéral, c'est-à-dire au niveau de la DCE. Pour une huile non mouillante, résistante, l'interface eau-surface minérale n'est pas modifiée (Figure 3-11a). Dans ce modèle, aucune DCE additionnelle n'est *a priori* créée à l'interface eau-huile. Une huile mouillante (Figure 3-11b) comporte des groupements acides carboxyliques $R-COOH$. Ceux-ci peuvent s'ioniser sous forme $R-COO^-$ le long des chaînes polymériques qui se développent à l'interface eau-huile. Ces sites sont donc probablement responsables de la formation d'une DCE à l'interface eau-huile. De plus,

Li *et al.* (2001) ont noté que sur la gamme de fréquence 100 kHz-10 MHz, ces huiles mouillantes sont plus conductrices que les huiles non mouillantes : leur présence augmente la conductivité du milieu.

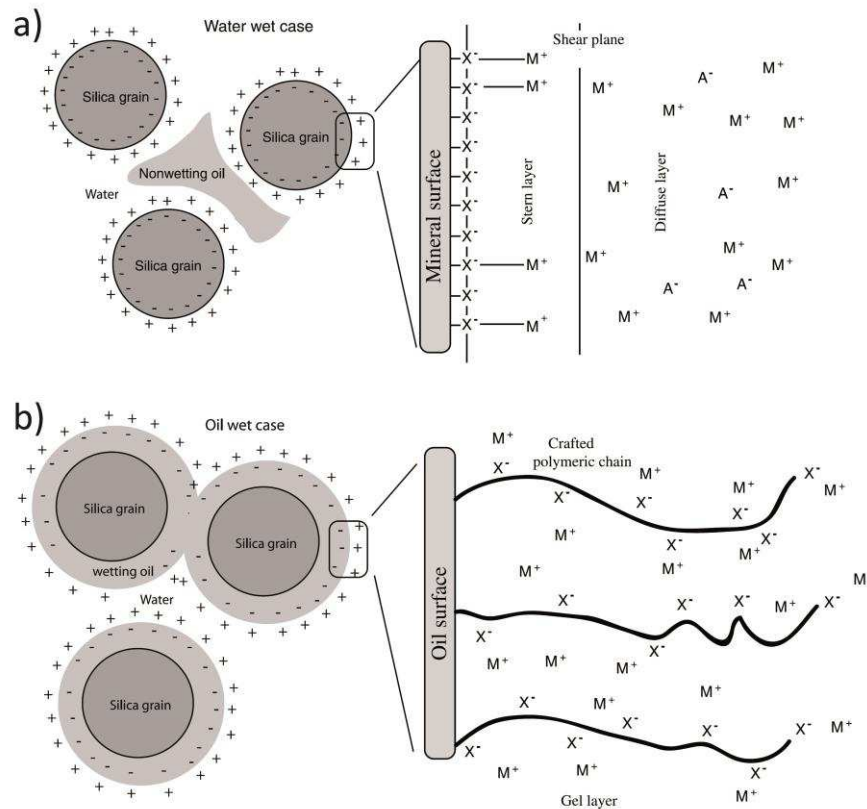


Figure 3-11 : a) Organisation des différentes phases dans le cas d'une huile non mouillante, sans DCE à l'interface eau/huile. X⁻ correspond aux sites de surface chargés négativement. M⁺ correspond aux contre-ions. b) Organisation des différentes phases dans le cas d'une huile mouillante, avec une DCE à l'interface eau/huile produites par la formation de polymères. X⁻ correspond aux groupes carboxyliques R-COO⁻ des polymères chargés négativement. M⁺ correspond aux contre-ions (Revil *et al.*, 2011).

3.2.2.2. Mesures en état transitoire

Des mesures ont également été effectuées sur des colonnes en état transitoire, notamment afin d'étudier les phénomènes d'échanges cationiques entre les surfaces minérales et les contaminants organiques. Schwartz et Furman (2012) ont étudié sur une colonne composée de sable le remplacement progressif d'une solution saline par une solution d'un contaminant organique, le cristal violet. Ils notent une augmentation de la conductivité du milieu qu'ils expliquent par l'adsorption du contaminant provoquant le relargage du sodium. La libération

d'ions sodium augmente la conductivité de l'électrolyte. Les auteurs notent aussi une diminution de la conductivité en quadrature à basse fréquence. En effet, cette part de la conductivité dépend notamment de la densité des sites de surface et de la mobilité des contre-ions adsorbés intervenant dans le phénomène de polarisation de la couche de Stern. Selon les auteurs, la mobilité du cristal violet est plus faible que celle du sodium comme en attestent les interactions plus fortes, notamment polaires, entre le minéral et les hydrocarbures (Margulies *et al.*, 1988). De ce fait, la polarisabilité du milieu diminue, due à une augmentation de la densité des sites de surface complexés par le cristal violet associée à une diminution de la densité des sites de surfaces complexés par le sodium plus mobile.

Le même type de comportement a été observé en milieu non saturé par Schwartz *et al.* (2012). L'ajout de diesel et d'huile dans un milieu sablo-argileux provoque une augmentation de la conductivité du milieu et une diminution de la conductivité en quadrature. Les auteurs relient ces mesures au remplacement à la surface du grain des contre-ions inorganiques par les hydrocarbures. Les impacts sur les équilibres chimiques sont les mêmes que ceux décrits par Schwartz et Furman (2012).

3.2.3. Influence et suivi de la biodégradation

Les microorganismes participent à des processus qui altèrent les propriétés physiques et chimiques de leur environnement (Figure 3-7). La compréhension de la signature géophysique de ces processus a donné lieu à une discipline appelée la biogéophysique.

Cassidy *et al.* (2001) ont étudié l'évolution de la conductivité électrolytique en sortie de colonnes contaminées par du diesel (i) en conditions anaérobies avec un amendement en nutriments et (ii) en conditions aérobie sans amendement. Sur une période de 120 jours, ils ont noté une augmentation importante de la conductivité électrolytique dans la colonne anaérobie, due à l'augmentation de la concentration en solides dissous. En effet, la dégradation bactérienne a produit des acides organiques et des biosurfactants responsables de la dissolution des minéraux, augmentant la concentration en solides dissous dans l'électrolyte. Les résultats acquis sur la colonne aérobie montrent la même tendance, mais dans une moindre mesure. A partir de ces résultats, Cassidy *et al.* (2001) prédisent une augmentation de la conductivité du milieu dans le cas de pollutions hydrocarbonées en cours de dégradation.

Abdel Aal *et al.* (2004) ont suivi pendant 36 semaines l'évolution de la réponse en PPS de milieux sableux pouvant être soumis à la biodégradation (Figure 3-12) : (i) une colonne témoin

n'a pas été soumise à la contamination mais des nutriments ont été ajoutés, (ii) une colonne a été contaminée par une phase dissoute (BTEX) et des nutriments et bactéries ont été ajoutés et (iii) une colonne a été contaminée par une phase résiduelle⁹ (BTEX) à laquelle des nutriments et bactéries ont été ajoutés. Les auteurs notent l'absence d'évolution de la réponse géoélectrique pour la colonne témoin. Les colonnes contaminées soumises à la dégradation montrent toutes les deux une diminution des concentrations en BTEX au cours du temps, attestant de l'efficacité de la biodégradation (Figure 3-12b). Il en résulte une augmentation de la concentration en carbone inorganique dissous provoquant une augmentation de la conductivité électrolytique. De ce fait, la conductivité du milieu augmente de l'ordre de 120 %, et de façon plus importante pour la colonne contaminée au niveau de la zone résiduelle (Figure 3-12c). Les conductivités en quadrature augmentent également d'environ 120 % avec le temps, et ce de façon plus importante pour la colonne contaminée au niveau de la zone résiduelle (Figure 3-12d). Deux phénomènes peuvent donner lieu à cette augmentation : (i) aux faibles conductivités électrolytiques, l'augmentation de concentration de l'électrolyte augmente la conductivité de surface (Lesmes et Frye, 2001), et (ii) la croissance microbienne peut contribuer à accroître la surface de contact et de ce fait étend la DCE (Figure 3-12a). Ces deux phénomènes augmentent la polarisabilité liée à l'existence de la couche de Stern.

⁹ La phase résiduelle correspond à la part de phase organique qui adhère au grain après un cycle saturation-désaturation en phase organique.

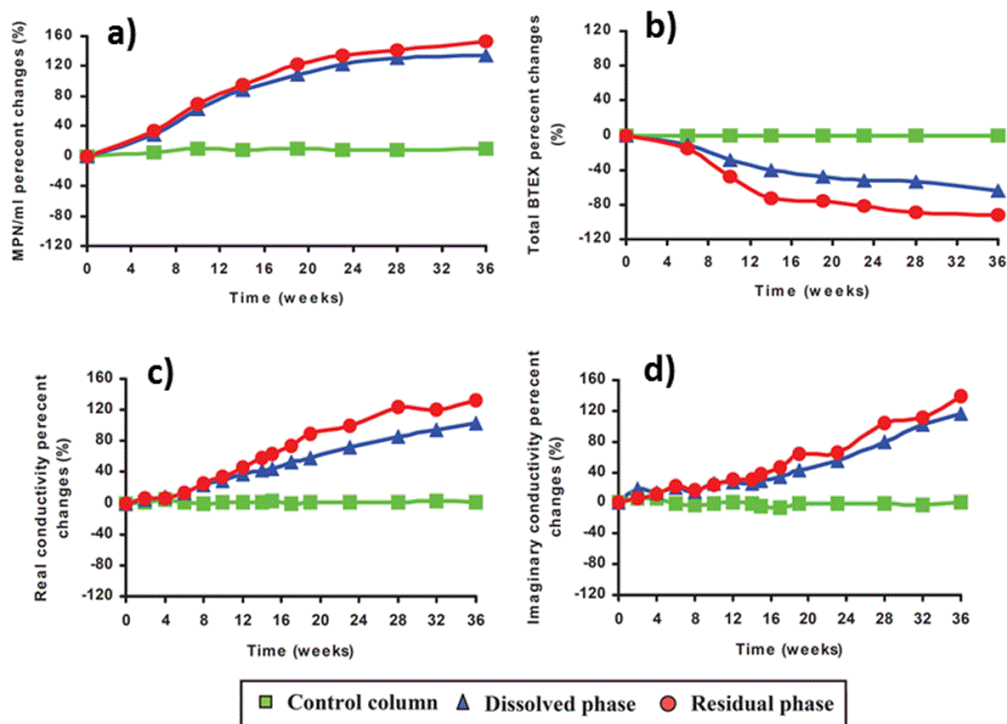


Figure 3-12 : Evolution sur une colonne contaminée aux hydrocarbures en cours de dégradation des changements de a) population bactérienne b) BTEX totaux c) conductivité en phase d) conductivité en quadrature (Abdel Aal *et al.*, 2004).

Atekwana *et al.* (2004b) ont travaillé sur des expérimentations similaires. Ils ont lié l'augmentation dans le temps de la conductivité électrolytique, des concentrations en carbone inorganique et en calcium avec l'altération des minéraux due à l'activité bactérienne.

L'augmentation de la conductivité en quadrature liée au développement bactérien a été explorée dans les travaux d'Abdel Aal *et al.* (2010). L'évolution de la réponse en PPS de milieux sableux pouvant être soumis au développement bactérien a été suivie pendant 32 semaines sur : (i) deux colonnes témoins, drainées par des nutriments mais nonensemencées par des microorganismes, et (ii) deux colonnes « tests », drainées par des nutriments etensemencées par des microorganismes développant des biofilms et sécrétant des substances polymériques extracellulaires. Les colonnes témoins ne montrent aucune évolution de leurs propriétés chimiques et géoélectriques au cours de l'étude. Dans les colonnesensemencées, la population bactérienne suit une croissance sigmoïdale au cours du temps. La conductivité en quadrature suit la même tendance. En effet, comme les bactéries peuvent se comporter comme des colloïdes (Poortinga *et al.*, 2002), une DCE existe à la surface de celles-ci augmentant la polarisabilité du milieu. Les conductivités électrolytique et en phase diminuent respectivement de 5 % et 40 % pendant 16 semaines puis augmentent respectivement de 7 % et 45 %. Au cours des 16 premières semaines, la diminution serait liée à l'utilisation des nutriments pour la croissance bactérienne. A

partir de 16 semaines, l'augmentation des conductivités serait liée à la libération de produits de dégradation, notamment les acides organiques.

3.3. Etat de l'art à l'échelle du terrain de l'impact des hydrocarbures sur la réponse géophysique

Les études de géophysique dite « environnementale » ont en règle générale pour objectifs (i) de contraindre le contexte géologique et hydrogéologique du site affecté par la pollution, (ii) de délimiter la pollution aux hydrocarbures, voire (iii) de réaliser un suivi temporel de cette pollution. Les méthodes géophysiques électriques ont été historiquement les plus utilisées pour ce type d'étude, avec en premier lieu la résistivité électrique et la polarisation provoquée, puis l'électromagnétisme et le géoradar. De façon plus ponctuelle, d'autres méthodes comme la sismique ou la Radio-Magnéto Tellurique (RMT) ont également été employées.

3.3.1. Pollution initiale non dégradée

Les études portant sur les sites pollués par des hydrocarbures non dégradés sont effectuées relativement peu de temps après la pollution initiale, lorsque les processus de dégradation n'ont pas encore affecté notablement la pollution. Dans ce cas, la réponse géophysique est contrôlée par la concentration en hydrocarbures, par leur nature, et leur distribution dans les sols.

En règle générale, les hydrocarbures « frais » sont de bons isolants électriques ($\sim 10\,000\ \Omega\cdot\text{m}$), comparativement aux fluides intersticiels ($\sim 10\text{-}100\ \Omega\cdot\text{m}$), et ont de faibles permittivités diélectriques ($\sim 2\text{-}3$) comparativement à l'eau (80) ou à des sables saturés (20-30) (Atekwana et Atekwana, 2010).

Benson *et al.* (1997) ont associé de plus fortes valeurs de résistivité ($>90\ \Omega\cdot\text{m}$) mesurées lors de sondages électriques à la présence d'une phase flottante d'essence. Dans les zones de forte résistivité, des concentrations élevées en solides dissous totaux¹⁰ ont pourtant été relevées, ce qui devrait diminuer la résistivité du milieu. Les auteurs expliquent la prépondérance de l'effet de l'essence en phase flottante par la présence d'argiles sur le site qui piègent l'essence et l'empêchent de migrer. Vaudelet *et al.* (2011a) ont également identifié sur des tomographies de résistivité électrique une zone résistante ($>50\ \Omega\cdot\text{m}$) au regard de la résistivité moyenne sur le site ($\sim 30\ \Omega\cdot\text{m}$), associée à la présence d'hydrocarbures en phase flottante. Tezkan *et al.* (2005) ont

¹⁰ Selon Benson *et al.* (1997), les solides dissous totaux regroupent l'ensemble des ions inorganiques majeurs présents dans les eaux (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+})

investigué un site impacté par une pollution aux huiles brutes, qui datait de plusieurs dizaines d'années, à l'aide de la RMT. Bien que cette zone ait visiblement été soumise à la biodégradation, une phase pure d'épaisseur métrique est toujours présente au sommet de la nappe située à environ 5 m de profondeur. Les mesures de RMT distinguent une zone résistante ($>150 \Omega.m$) à l'aplomb de la zone contaminée, que l'on ne retrouve pas à l'extérieur de la zone impactée ($<100 \Omega.m$) (Figure 3-13). Les auteurs relient cette couche résistante à la phase pure qui surplombe la nappe, et qui est peu affectée par la biodégradation.

Dans ces études (Benson *et al.*, 1997 ; Tezkan *et al.*, 2005 ; Vaudelet *et al.*, 2011a), la réponse résistante semble provenir de la phase pure.

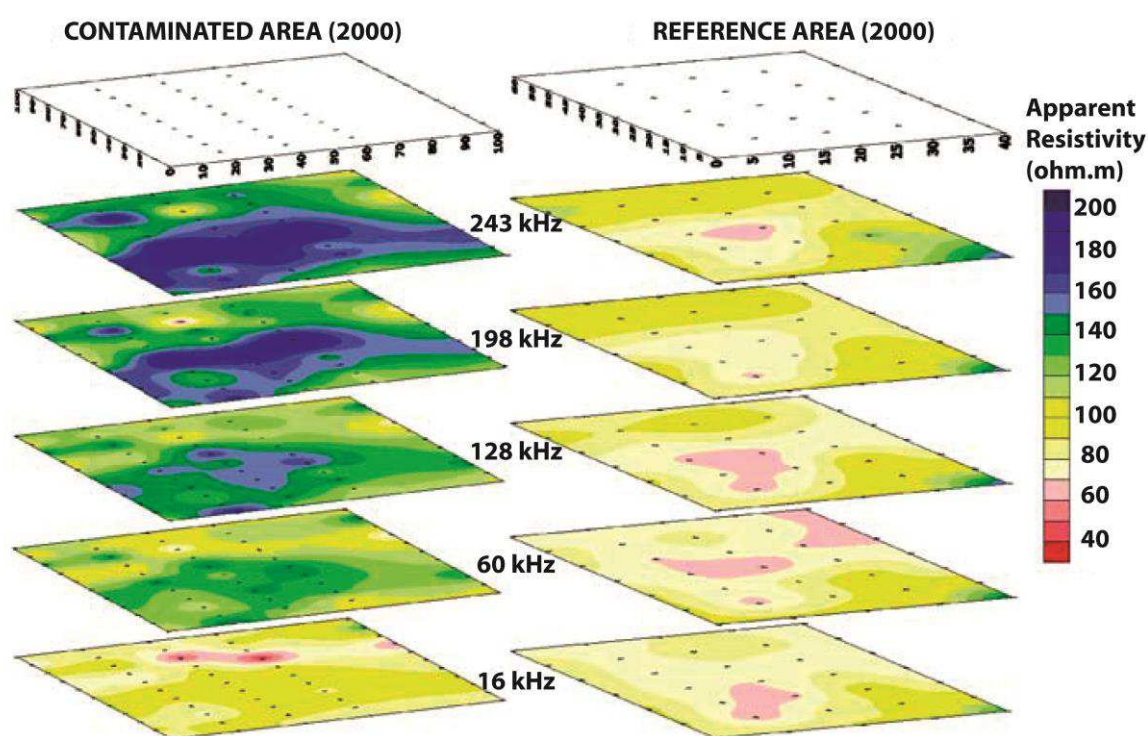


Figure 3-13 : Résistivité apparente mesurée à l'aide de la RMT d'une zone contaminée aux hydrocarbures à gauche et d'une zone non contaminée à droite (Tezkan *et al.*, 2005).

D'autres études peuvent montrer des résultats plus complexes. Sur des sites principalement silteux, pollués au kérosène (Kemna *et al.*, 2004) ou aux BTEX (Flores Orozco *et al.*, 2012) aucun lien n'a pu être fait entre la présence de polluant et les mesures de résistivité ou de conductivité. En revanche, Kemna *et al.* (2004) notent une augmentation du déphasage dans la zone polluée au kérosène. Au contraire, Flores Orozco *et al.* (2012) ont remarqué une diminution du déphasage pour des concentrations en BTEX supérieures à 1.7 g.l^{-1} , qu'ils relient à la diminution de la polarisation liée à l'existence d'une DCE en présence de BTEX.

En filtrant les mesures influencées par la présence d'argile, c'est-à-dire les données dont la chargeabilité normalisée est supérieure à 2 mS.m^{-1} , Deceuster et Kaufmann (2012) ont relié la hausse de la chargeabilité à l'augmentation de la concentration en hydrocarbures dans les sols par une relation logarithmique.

Pettersson et Nobes (2003) ont réalisé des mesures électromagnétiques à l'aide de l'appareil EM31 dans une base en Antarctique impactée par une pollution aux hydrocarbures depuis quelques décennies. A l'aplomb de la contamination, les conductivités sont faibles ($\sim 1 \text{ mS.m}^{-1}$ soit $1000 \text{ } \Omega.\text{m}$) tandis que l'encaissant sain présente des conductivités supérieures à 2 mS.m^{-1} (soit $500 \text{ } \Omega.\text{m}$). Les auteurs relient ces valeurs à la présence des hydrocarbures non dégradés, les faibles températures ayant probablement freiné les processus bactériens de dégradation. Sur ce site, Pettersson et Nobes (2003) ont également effectué des mesures géoradar afin d'identifier le toit de la phase flottante et de délimiter son extension. La forte hétérogénéité des terrains en présence n'a pas permis cette identification.

Orlando (2002) a utilisé la méthode géoradar avec succès sur un site contaminé par des hydrocarbures légers pour déterminer le toit de la zone source (Figure 3-14). Il note une augmentation de l'intensité (amplitude¹¹) du réflecteur qu'il lie à la diminution de la frange capillaire.

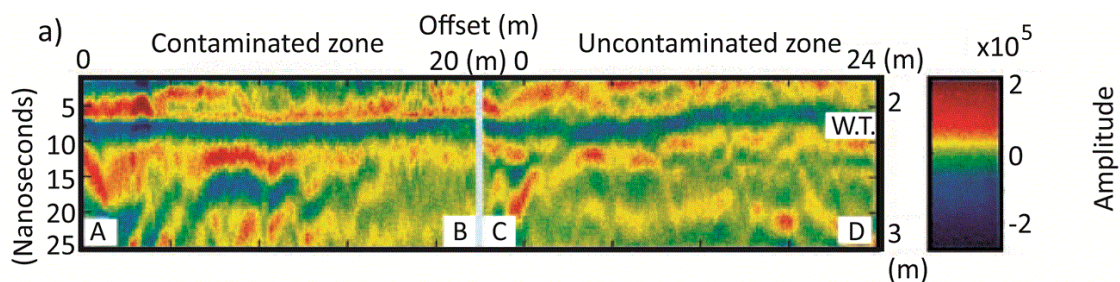


Figure 3-14 : Amplitude des signaux du géoradar sur une fenêtre de 25 ns acquise sur la zone contaminée à gauche et sur la zone non contaminée à droite (Orlando, 2002).

D'autres paramètres géophysiques comme la susceptibilité magnétique peuvent également être utilisés pour la localisation de zones riches en hydrocarbures, principalement pétroliers. Ivakhnenko et Potter (2004), en réalisant un inventaire sur des champs pétroliers à l'échelle mondiale, ont noté des valeurs de susceptibilité magnétique beaucoup plus faibles pour les huiles brutes que pour les eaux de formation. Les valeurs de susceptibilité magnétique des huiles brutes sont comprises entre -0.942 et $1.042.10^{-8} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$.

¹¹ Plus le contraste de permittivités diélectriques entre deux milieux est important, plus l'amplitude est forte

3.3.2. Pollution en cours de dégradation

Les propriétés physicochimiques d'un milieu pollué évoluent à la fois dans le temps et dans l'espace, comme le montre le modèle de Sauck (2000) présenté sur la Figure 3-5. Des études géophysiques ont porté sur la caractérisation de sites dont la pollution hydrocarbonée est en cours de dégradation, aussi bien sur les effets de la pollution en elle-même que sur les effets de la dégradation en aval de la zone source. Ces études peuvent concerner des mesures sur carottes en forages, ce qui correspond à une échelle intermédiaire entre les mesures en laboratoire et les mesures depuis la surface qui procurent une analyse globale du milieu.

3.3.2.1. Mesures sur carottes ou en puits

Atekwana *et al.* (2000) puis Werkema *et al.* (2003) ont réalisé des mesures de conductivité en forage, sur un site affecté par une pollution aux hydrocarbures en cours de dégradation. Il apparaît que de fortes conductivités sont mesurées au niveau de la zone contaminée. Les auteurs notent que la plus forte augmentation de conductivité, de l'ordre de 40 %, a lieu dans la zone résiduelle située au-dessus de la zone source. La zone où la biodégradation serait la plus active serait donc située au-dessus de la zone source et non dans le panache. Sur le même site, Atekwana *et al.* (2004a) ont comparé des mesures de conductivité du milieu à des mesures de conductivité du fluide, influencée par la quantité de solides dissous dans les eaux. La corrélation entre ces deux conductivités est assez faible. Les auteurs suggèrent d'autres raisons pour expliquer l'augmentation de la conductivité du milieu contaminé en cours de dégradation : (i) l'influence d'hétérogénéités géochimiques dues à des processus de biodégradation, et (ii) la modification des surfaces de contact influencée par la présence de contaminants. De ce fait, les processus de conduction à la fois volumique et surfacique seraient modifiés par la présence d'hydrocarbures en cours de dégradation.

Abdel Aal *et al.* (2006) ont investigué un site pollué aux hydrocarbures en cours de dégradation. Des carottes de sol ont été prélevées sur la hauteur de la zone impactée afin de réaliser des mesures de PPS en laboratoire. La conductivité en phase ne montre pas de forte corrélation avec la présence de pollution. Les valeurs de conductivité en quadrature montrent des variations : les valeurs les plus élevées ont été mesurées au niveau de la zone résiduelle (e.g. $5.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$), puis au niveau de la zone affectée par des hydrocarbures dissous (e.g. 10^{-5} S.m^{-1}), dépassant les valeurs mesurées au niveau de la zone non contaminée (e.g. 10^{-6} S.m^{-1}). Les auteurs expliquent les valeurs élevées de conductivité en quadrature au niveau de la zone résiduelle par la forte biodégradation qui s'y déroule (Figure 3-15) : (i) les bactéries agissent comme des colloïdes et augmentent la surface de contact, et (ii) leurs produits de dégradation modifient la surface du

grain, créant des aspérités et augmentant également la surface du grain. Dans ces deux cas, la surface de la DCE augmente, augmentant la polarisabilité du milieu.

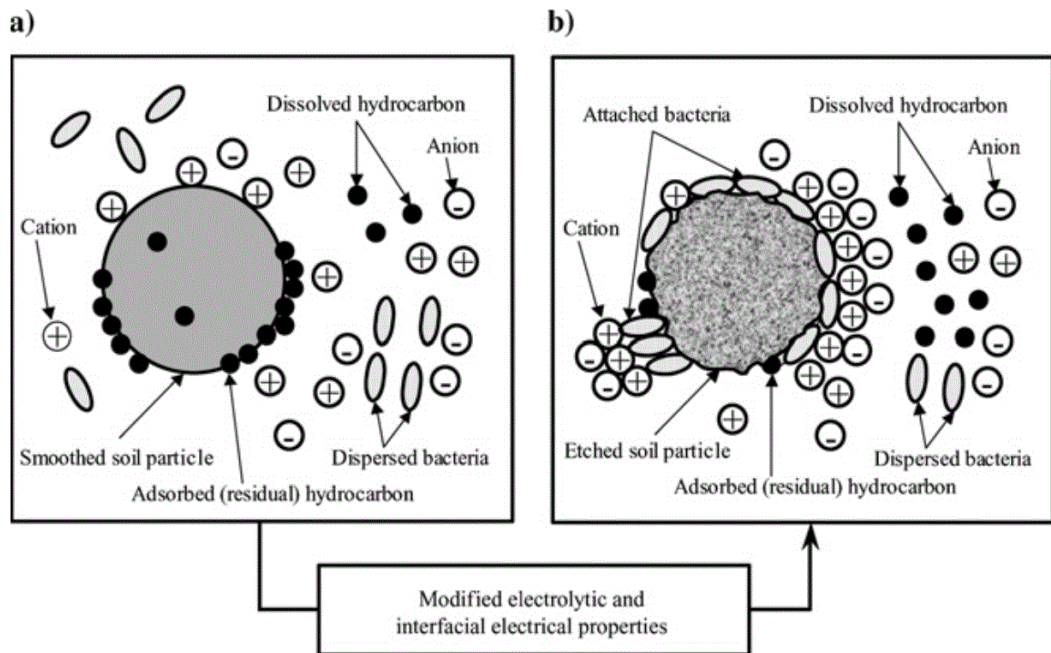


Figure 3-15 : Représentation schématique du microenvironnement à l'échelle du grain d'un site pollué aux hydrocarbures a) lorsque les hydrocarbures ne sont pas dégradés b) lorsque les hydrocarbures sont en cours de biodégradation (Abdel Aal *et al.*, 2006).

3.3.2.2. Mesures à partir de la surface

Des mesures géophysiques ont été effectuées depuis la surface sur des sites impactés par des pollutions hydrocarbonées, soumises à la biodégradation.

Les mesures de tomographie de résistivité électrique réalisées dans les travaux d'Atekwana *et al.* (2000) n'ont pas été en mesure de caractériser la pollution par des hydrocarbures en cours de dégradation. Néanmoins, Atekwana et Atekwana (2010) sont parvenus à délimiter une zone de plus faibles résistivités ($< 1400 \Omega.m$) correspondant à la zone résiduelle, lieu de biodégradation, située à l'aplomb de la zone source (Figure 3-16). Dans la même étude, les auteurs ne sont pas parvenus à caractériser l'extension du panache, malgré des concentrations en solides dissous importantes.

Sur ce même site, des mesures électromagnétiques ont donné des résultats similaires : fortes conductivités à l'aplomb de la zone source mais absence d'anomalies à l'aplomb du panache.

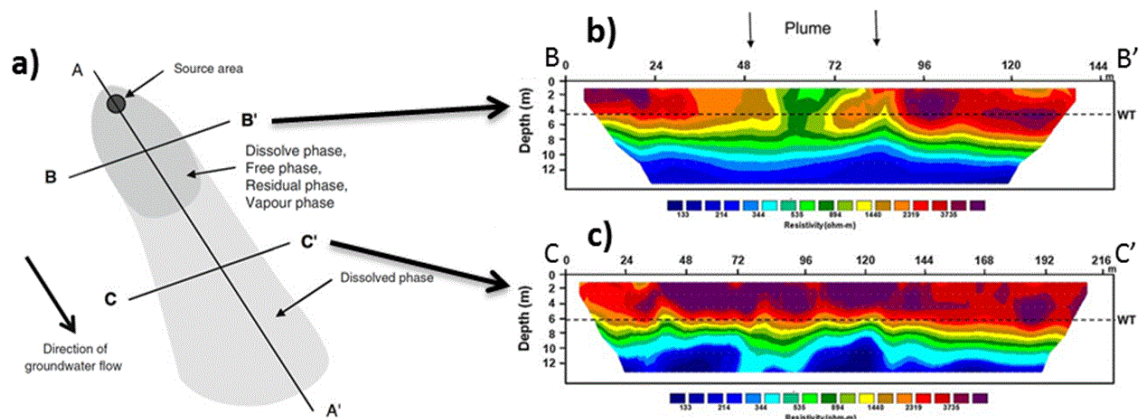


Figure 3-16 : a) Carte schématique de localisation des profils de tomographie de résistivité électrique par rapport à la pollution et tomographies de résistivité électrique effectuées b) à l’aplomb de la zone source LNAPL en cours de biodégradation c) à l’aplomb du panache (modifié de Atekwana et Atekwana, 2010).

Pour ce qui est des résultats obtenus avec la méthode géoradar, Atekwana *et al.* (2000) sont parvenus à imager le toit de la zone saturée et un réflecteur sus-jacent à celui coïncidant avec le sommet de la zone résiduelle. Ce dernier est atténué dans des zones de forte conductivité, ce qu’avaient déjà noté Sauck *et al.* en 1998. En effet, les propriétés diélectriques du milieu sont modifiées par la formation de gaz biogéniques, la dissolution/précipitation des minéraux et la croissance microbienne (McGlashan *et al.*, 2012). Cassidy (2007) a évalué l’impact d’une pollution hydrocarbonée sur l’amplitude du signal GPR dans un contexte sableux. Il apparaît que la zone résiduelle soumise à la biodégradation est la plus à même de produire un réflecteur amplifié identifiable. Cependant, les variations naturelles de la géologie, de la saturation, de la composition des eaux souterraines ont un fort impact sur l’amplitude du signal et peuvent rendre la pollution difficilement identifiable.

Dans le cas de la susceptibilité magnétique, la dégradation des hydrocarbures par des bactéries détruit les signatures magnétiques (Emmertson *et al.*, 2013).

3.4. Bilan sur les études géophysiques appliquées aux pollutions hydrocarbonées

A partir des mesures réalisées aussi bien en laboratoire que sur le terrain, plusieurs points peuvent être mis en évidence :

(i) le milieu d’étude impacté par une pollution hydrocarbonée a une grande influence sur la réponse en PPS (Olhoeft, 1985 ; Vanhala *et al.*, 1992 ; Kemna *et al.*, 2004 ; Flores Orozco *et al.*, 2012). Les argiles semblent avoir une influence majeure, notamment à cause des phénomènes de

polymérisation des hydrocarbures qui peuvent se produire à leur surface (King et Olhoeft, 1989) et de l'évolution au cours du temps des interactions entre les argiles et les produits organiques (Ustra *et al.*, 2012) ;

(ii) l'état de dégradation d'une huile influence fortement la réponse géoélectrique. Généralement une huile non dégradée et non mouillante augmente à la fois la résistivité (Benson *et al.*, 1997) et le déphasage (Schmutz *et al.*, 2010) alors qu'une huile partiellement dégradée diminue la résistivité (Atekwana et Atekwana, 2010) et le déphasage (Revil *et al.*, 2011) ;

(iii) le développement bactérien provoque une augmentation de la surface de contact (Abdel Aal *et al.*, 2006 ; Abdel Aal *et al.*, 2010), entraîne la libération de produits de dégradation (acides organiques, biosurfactants), et provoque la diminution de la perméabilité (Cassidy *et al.*, 2001 ; Abdel Aal *et al.*, 2004 ; Atekwana et Atekwana, 2010) ; il en résulte une augmentation des conductivités en phase et en quadrature (Abdel Aal *et al.*, 2010) ;

(iv) l'ajout de contaminants organiques provoque la libération de contre-ions inorganiques qui augmentent la conductivité en phase en laboratoire (Schwartz et Furman, 2012) mais ne semble pas avoir un impact majeur sur le terrain : aucune évolution de la conductivité en phase au sein d'un panache de dissous n'a pu être mise en évidence (Atekwana et Atekwana, 2010) ;

(v) en laboratoire, l'ajout de contaminants organiques provoque généralement une diminution la conductivité en quadrature à basse fréquence (Vanhala, 1997 ; Schwartz *et al.*, 2012 ; Schwartz et Furman, 2012) ;

(v) des méthodes complémentaires peuvent être mises en œuvre sur site comme le géoradar où les résultats peuvent permettre d'imager le toit de la zone source (Orlando, 2002) ou peuvent être plus mitigés (Cassidy, 2007) ;

(vi) la mesure de la susceptibilité magnétique semble évoluer avec l'état de dégradation de la pollution hydrocarbonée (Ivakhenko et Potter, 2004 ; Emmerton *et al.*, 2013).

Dans un premier temps, afin de caractériser les réponses géophysiques attendues selon le type de contaminant, des expériences ont été menées en laboratoire afin (i) de mieux comprendre l'effet sur la réponse PPS de constituants du sol comme les argiles ou la matière organique, (ii) d'implémenter la base de données pour un milieu sableux selon le type de contaminant, et (iii) d'apprécier l'impact d'une solution oxydante sur la réponse géophysique.

Chapitre 4 : Signatures PP en milieu contrôlé

Afin d'interpréter au mieux les mesures géoélectriques acquises sur le terrain, il est nécessaire de comprendre l'influence de chacun des paramètres physicochimiques susceptibles de modifier la réponse géoélectrique. C'est pourquoi des mesures en laboratoire sont menées afin de maîtriser les conditions expérimentales en faisant varier un seul paramètre à la fois.

Dans une première partie, la mise en œuvre des mesures PPS réalisées en laboratoire est détaillée, et des améliorations sont proposées afin d'optimiser la qualité des mesures.

Les travaux menés en laboratoire se sont d'abord portés sur différents constituants, rencontrés dans les sols réels étudiés dans le cadre de cette thèse, dans l'objectif de recréer un milieu synthétique contrôlé qui s'approche des milieux naturels, en considérant (i) l'influence de la teneur en argile (bentonite), puis (ii) l'influence de l'ajout de matière organique pour un milieu sableux et un milieu sablo-argileux. L'étape suivante, qui devait consister en l'ajout d'un polluant organique, n'a pas pu être réalisée faute de temps.

Les travaux se sont ensuite portés sur l'influence d'une pollution hydrocarbonée dissoute, puis sur l'influence d'une solution oxydante dans un milieu contenant des hydrocarbures dissous.

L'influence de pollutions hydrocarbonées en phase pure a ensuite été étudiée sur un milieu sableux en considérant (i) différents hydrocarbures non mouillants, puis (ii) une huile pétrolière à deux stades de dégradation.

Pour chaque facteur étudié, les mesures ont été réalisées deux fois. En comptant de temps de préparation de l'expérimentation et le temps d'acquisition, chaque set de mesure (e.g. étude d'un facteur sur 4 teneurs différentes) prenait environ 3 jours.

4.1. Mise en œuvre des méthodes de PP en laboratoire

4.1.1. Etat de l'art des dispositifs utilisés en laboratoire pour les mesures PP

L'acquisition de mesures géoélectriques de bonne qualité, et plus spécifiquement de PPS, est une problématique récurrente en raison principalement du choix des porte-échantillons et des électrodes.

Les mesures de PPS sont acquises à l'aide d'un dispositif quatre points (deux électrodes d'injection et deux électrodes de mesure) afin d'éviter une polarisation résiduelle des électrodes de mesure (Vanhala et Soininen, 1995).

Les porte-échantillons et colonnes les plus simples sont des tubes dans lesquels sont fichées des électrodes (Figure 4-1a). Dans ce cas, un soin particulier est apporté au placement des électrodes : elles sont placées en contact avec l'échantillon, mais ne pénètrent pas dans le milieu

afin d'éviter les phénomènes de polarisation qui peuvent se produire à la surface des électrodes (Tong *et al.*, 2006). Les portes-échantillons sont composés de matériaux électriquement inertes, par exemple le verre (Vanhala *et al.*, 1992), le PVC¹² (Chambers *et al.*, 2004 ; Martinho *et al.*, 2006) ou le PETG¹³ (Abdel Aal *et al.*, 2010). Les électrodes impolarisables peuvent être en carbone (Chambers *et al.*, 2004), en acier inoxydable (Vanhala *et al.*, 1992), ou constituées d'un fil de métal plongé dans son sel comme les électrodes Ag/AgCl (Martinho *et al.*, 2006 ; Abdel Aal *et al.*, 2010) ou Cu/CuSO₄ (Vaudelet *et al.*, 2011b).

Dans d'autres porte-échantillons, les électrodes ne sont pas en contact direct avec le milieu, principalement afin d'éviter complètement le phénomène de polarisation d'électrode (Vinegar et Waxman, 1984 ; Breede *et al.*, 2012 ; Ustra *et al.*, 2012) (Figure 4-1c). Dans le dispositif de Breede *et al.* (2012) par exemple, les électrodes d'injection sont séparées du milieu par une chambre remplie d'un électrolyte identique à celui qui sature le milieu ; la chambre remplie de l'électrolyte et le milieu sont alors séparés par une membrane (Figure 4-1d).

En réalisant des mesures sur un milieu de plus grand volume, Schmutz *et al.*, (2010) ont utilisé des bacs où les électrodes d'injection et de mesure utilisées étaient des électrodes impolarisables Petiau (2000) (Figure 4-1b) et Cu/CuSO₄. Lorsque l'échantillon est cohésif, il est possible de s'affranchir de porte-échantillon comme dans les travaux de Cosenza *et al.* (2007) : les électrodes d'injection sont de fins films de carbone disposés aux extrémités de l'échantillon et les électrodes de mesure sont des électrodes utilisées pour réaliser des électrocardiogrammes, type Ag/AgCl.

¹² PVC : Polychlorure de vinyle

¹³ PETG : Polyéthylène téréphtalate glycolisé

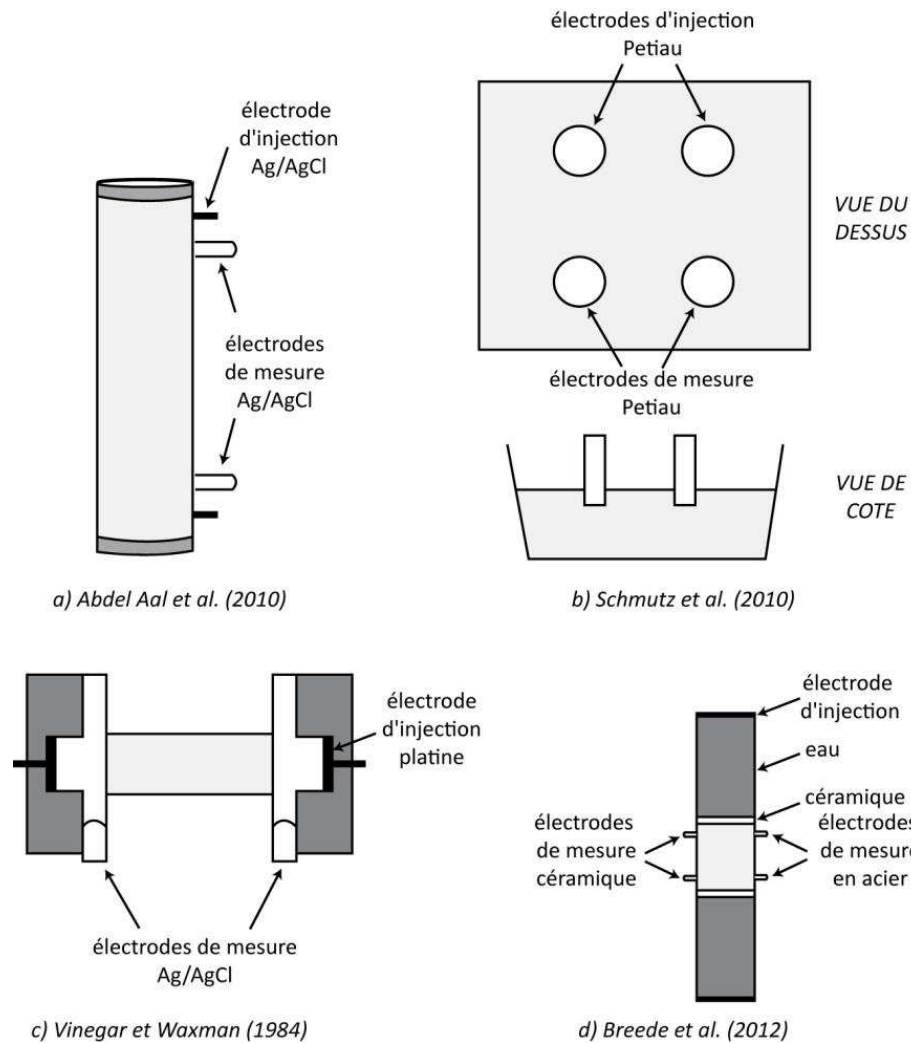


Figure 4-1 : Exemples de dispositifs utilisés pour les mesures de PPS en laboratoire.

4.1.2. Dispositif de mesure employé

Les mesures de PPS ont principalement été réalisées à l'aide d'un porte-échantillon cylindrique en Teflon comme présenté sur la Figure 4-2, de longueur 11 cm et diamètre interne 2.5 cm. Toutes les mesures réalisées sur ce porte-échantillon l'ont été à l'aide d'un dispositif en ligne type Wenner. Le facteur géométrique a été calculé en mesurant la résistance de l'eau à 1 Hz, et en mesurant la conductivité de cette eau à l'aide d'un conductivimètre. Le facteur géométrique de ce porte-échantillon est de 0.017.

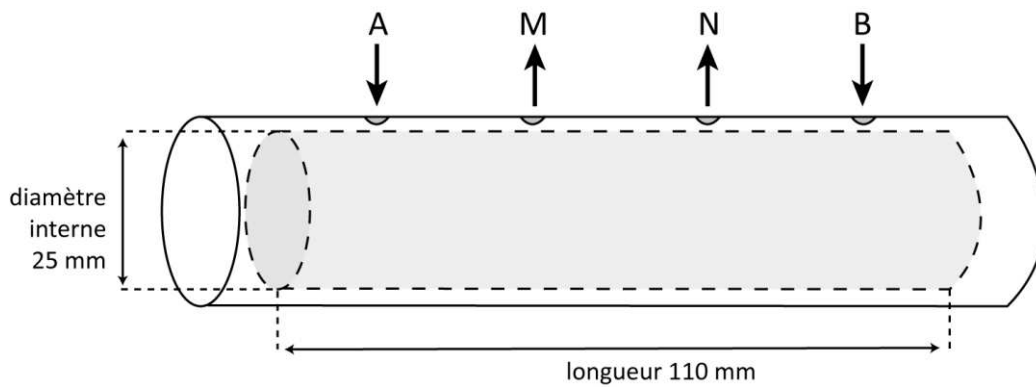


Figure 4-2 : Schéma des porte-échantillons utilisés pour les mesures PP de laboratoire.

4.1.3. Electrodes employées

Les électrodes employées, aussi bien pour l'injection de courant que pour la mesure, sont des électrodes impolarisables Cu/CuSO₄ (Figure 4-3). Ces électrodes, dont le tube est en polyéthylène, sont remplies d'une solution sursaturée en sulfate de cuivre. L'injection et la mesure se font par l'intermédiaire d'un fil en cuivre, qui baigne dans cette solution. Le continuum avec le milieu étudié est assuré par un bouchon perméable en Teflon. Du ruban Teflon entoure les bords du bouchon en contact avec le tube pour éviter la fuite trop importante de la solution de sulfate de cuivre entre le bouchon et le tube.

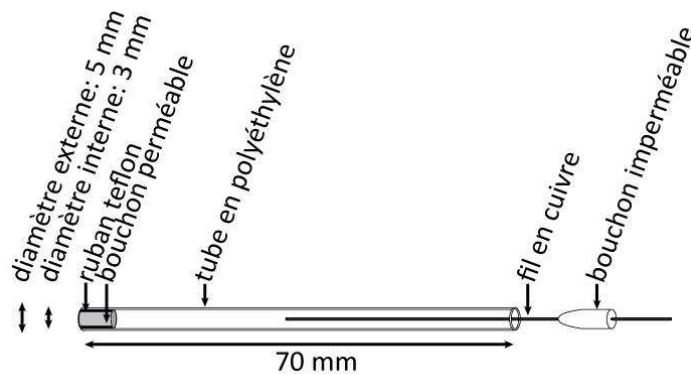


Figure 4-3 : Schéma des électrodes employées pour les mesures PP de laboratoire.

Ces électrodes ont l'avantage d'être adaptables sur tout type de porte-échantillon, d'être faciles à fabriquer et peu coûteuses. Cependant, au cours de leur utilisation, il s'est avéré que ces électrodes fuient dans le milieu dans une proportion trop importante pour avoir une bonne qualité de mesure sur des temps longs, à raison d'environ la moitié du volume d'une électrode en 4 h. Une grande quantité de sulfate de cuivre diffuse à travers le bouchon poreux et imprègne le milieu, diminuant la résistivité de celui-ci au cours de temps. Lors de mesures effectuées sur

plusieurs jours, un remplissage des électrodes devient nécessaire, l'intégralité de la solution de sulfate de cuivre initialement contenue dans le corps de l'électrode ayant diffusé dans le milieu.

Plusieurs solutions sont testées pour stabiliser les électrodes : utilisation d'un bouchon poreux moins perméable, stabilisation de la solution de sulfate de cuivre sous forme de gel à l'aide d'agar-agar ou de gélatine. Dans un milieu sableux, des mesures PPS sont réalisées avec les différentes électrodes. La reproductibilité des mesures PPS ainsi que leur stabilité dans le temps sont évaluées.

Il apparaît que les électrodes fabriquées avec un bouchon en hêtre procurent des mesures instables. Les électrodes fabriquées avec un bouchon en polyéthylène donnent des mesures stables et similaires au temps initial. Les électrodes dont la solution de sulfate de cuivre n'a pas été stabilisée sous forme de gel diffusent dans le milieu et diminuent la résistivité du milieu au cours du temps. Les électrodes dont la solution a été stabilisée avec la gélatine donnent de meilleurs résultats qu'avec l'agar-agar : les mesures de résistivité et de déphasage sont reproductibles sur plusieurs jours et les erreurs de mesure sont faibles.

Ces aspects sont développés dans le papier « How to achieve stable and easy to use unpolarizable electrodes: reliability and evolution with time of four handmade electrodes » soumis à Measurement Science and Technology et présentés en Annexe 3.

4.1.4. Caractéristiques des milieux utilisés pour les mesures en laboratoire

Les mesures en laboratoire ont principalement été effectuées sur la base de milieux sableux ou sablo-argileux. Les mesures ont toutes été effectuées en milieu saturé.

4.1.4.1. Sable Ga39

Le sable utilisé est le Ga39 produit par SIBELCO qui a pour composition : SiO₂ (99.1%), Al₂O₃ (0.5%), K₂O (0.3%), CaO, TiO₂, Fe₂O₃ (traces). La courbe de refus présentée sur la Figure 4-4 peut être modélisée par la fonction de répartition d'une loi log normale de la distribution de taille des grains $d f_r(d)$:

$$f_r(d) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(d/d_0)}{S\sqrt{2}} \right) \quad (4.1)$$

avec $d_0=107 \mu\text{m}$ le diamètre moyen et $S=0.08$ l'écart-type. Ce sable a la particularité d'avoir une granulométrie bien triée.

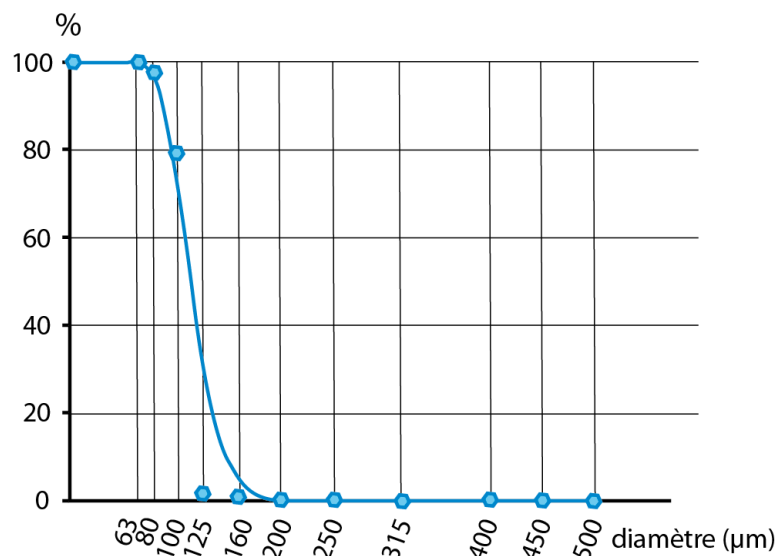


Figure 4-4 : Courbe des refus cumulés du sable Ga39 (SIBELCO).

4.1.4.2. Argile

L'argile utilisée pour les expériences est de la bentonite dont la composition chimique est : SiO₂ (58 %), Al₂O₃ (18 %), TiO₂ (1 %), Fe₂O₃ (7 %), MgO (2 %), CaO (1 %), K₂O (1 %), Na₂O (1 %), perte au feu (11 %).

La part d'argile par rapport au sable est détaillée dans les protocoles et correspond à des pourcentages en volume. Pour cela, de l'eau est ajoutée à l'argile jusqu'à atteindre la limite de plasticité. Une technique empirique pour reconnaître cette limite de plasticité est d'ajouter de l'eau pour qu'avec 15 g de sol il soit possible de faire des boudins de 3 mm de diamètre, et de pouvoir les replier en fer à cheval sans que ces boudins ne se fissurent (Piedallu *et al.*, 2002). Dans le cas de la bentonite utilisée, 160 ml d'eau sont ajoutés à 100 g de bentonite sous forme pulvérulente pour atteindre la limite de plasticité.

4.1.4.3. Eau du robinet

L'eau utilisée pour saturer les milieux synthétiques est de l'eau du robinet dont la chimie est relativement constante et la conductivité se situe entre 360 et 410 µS.cm⁻¹.

La composition ionique moyenne de l'eau du robinet est indiquée dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Composition ionique moyenne de l'eau du robinet.

Anions (mg.l ⁻¹)				Cations (mg.l ⁻¹)			
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
23.16	7.7	17.3	320	15.05	2.6	5.4	102.9

4.1.5. Obtention d'un milieu homogène

Les mesures ont toutes été réalisées sur des milieux non consolidés granulaires et saturés. Afin que le milieu soit le plus homogène possible, un soin particulier est pris pour la préparation des mélanges, particulièrement dans le cas de systèmes triphasiques (eau-huile-solide), ainsi que pour le remplissage du porte-échantillon.

Les mélanges sont toujours réalisés à la main, pendant plusieurs minutes, et un contrôle visuel de la couleur et de la texture est effectué. Le remplissage du porte-échantillon est réalisé progressivement, intercalé avec des phases de tassement du milieu réalisé par tapement du porte-échantillon sur la paillasse. Ce tapement permet le tassement du milieu, la remontée des bulles d'air et l'adhésion du milieu aux parois.

Afin de vérifier la validité de ce mode opératoire, des mesures ont été réalisées sur un même milieu en utilisant ce porte-échantillon et en utilisant un cristalliseur de plus grande dimension. Le remplissage du cristalliseur a été réalisé par sédimentation : le cristalliseur a été partiellement rempli d'eau puis du sable y a été versé afin que la porosité soit uniquement occupée par l'eau. Les mesures de PPS réalisées à l'aide du porte-échantillon et du cristalliseur ont donné des spectres de résistivité et de déphasage identiques.

L'utilisation du porte-échantillon, de taille réduite, est justifiée par le fait que les quantités de matériaux disponibles pour les mesures en laboratoire peuvent être réduites. Cela a par exemple été le cas pour les mesures sur le terrain naturel (parties 4.4. et 4.5.).

Toutes les mesures sont réalisées à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire sans changement dans le milieu.

4.1.6. Appareils de mesure

Les mesures de chargeabilité, qui permettent également la mesure de la résistivité, sont réalisées à l'aide du résistivimètre Terrameter SAS 4000 décrit dans le Chapitre 2.2.2.2. Les mesures ont été réalisées sur 10 fenêtres en utilisant un temps d'intégration de 8 s. Un seul stack est effectué afin d'éviter la mesure d'une polarisation résiduelle du milieu. L'intensité d'injection est choisie minimale (2 mA) afin de se rapprocher au mieux des densités de courant rencontrées lors de mesures sur le terrain.

Les mesures de PPS ont été réalisées à l'aide de l'impédance-mètre SIP Lab II développé par Radic Research. Cet appareil possède les mêmes caractéristiques que le SIP Fuchs III décrit dans le Chapitre 2.2.3., excepté que la fréquence maximale de mesure est de 12 kHz. De la même façon que pour les mesures de PPS réalisées sur le terrain, un étalonnage de l'appareil a été réalisé

avant chaque mesure afin de minimiser les effets de couplage électromagnétique. En laboratoire, les effets de couplage majoritaires sont ceux induits par l'environnement du laboratoire, voire par l'électronique de l'appareil lui-même. Le SIP Lab II fournit également les erreurs associées aux mesures de résistivité et de déphasage pour chaque fréquence. Ces erreurs, notamment sur les spectres de déphasage, peuvent être importantes. Cependant, des tests comparatifs ont été réalisés par Weller *et al.* (2011) entre l'appareil SIP Lab II et l'impédance-mètre SIP ZEL développé par l'université de Jülich : sur un même échantillon, les deux appareils fournissent des spectres de déphasage identiques malgré des erreurs mesurées à des fréquences inférieures à 0.1 Hz élevées pour le SIP Lab II.

4.1.7. Influence des variations de température sur les mesures de PPS

L'impact de la modification du facteur température avait été évalué dans des études préliminaires. Il s'agissait de préciser si les conditions de travail dans notre laboratoire pouvaient influencer les réponses géoélectriques de manière significative en raison d'une éventuelle modification de ce paramètre.

Tout d'abord, Vaudelet (2011) a montré la répétabilité des mesures de conductivité et de déphasage dans notre laboratoire, alors que les paramètres sont mesurés en continu pendant une semaine. Il s'agit donc des « pires » conditions qui puissent être rencontrées dans le cadre de ce travail de thèse, du point de vue des variations de températures journalières, et du point de vue d'éventuelles modifications au cours de la semaine de mesure.

Par ailleurs, des vérifications de répétabilité avaient été faites en bac préalablement à ce travail de thèse : des mesures sur plusieurs milieux possédant des teneurs croissantes en un polluant avaient été répétées deux fois. Les mesures concernant les mêmes teneurs avaient été réalisées volontairement sur deux journées différentes et démarrées à des moments de la journée différents, de manière à augmenter l'amplitude de température.

Un exemple de résultat est présenté sur la Figure 4-5. Le milieu 1 concerne une teneur en polluant de 0%, pour le milieu 2 il s'agit d'une teneur de 40%, et enfin le milieu 3 est à 80% de polluant. La saturation complète du milieu est obtenue en complétant le volume avec de l'eau.

Il s'avère que les variations portant sur les valeurs de déphasage sont négligeables pour les composants considérés, et pour les intensités de déphasage considérées.

On peut noter que la conductivité est impactée, mais dans une faible proportion. En effet, pour les teneurs représentées, il ne peut pas y avoir d'ambiguïté : les réponses de conductivité correspondant à un milieu donné sont très différentes et non superposables aux réponses

correspondant à un autre milieu (c'est à dire une autre teneur en polluant). Si les spectres ne sont pas strictement superposables, ils sont cependant très ressemblants.

Compte tenu du fait que (i) les mesures sont faites dans un laboratoire climatisé maintenant une température à peu près constante, (ii) que les variations de résistivité recherchées sont *a priori* importantes d'une teneur en polluant à une teneur supérieure, (iii) que l'objectif est de comprendre les comportements globaux des paramètres étudiés, et (iv) et du fait des résultats obtenus, il a été décidé de ne pas étudier spécifiquement l'impact de la température pour les expérimentations au laboratoire dans le cadre de ce travail de thèse.

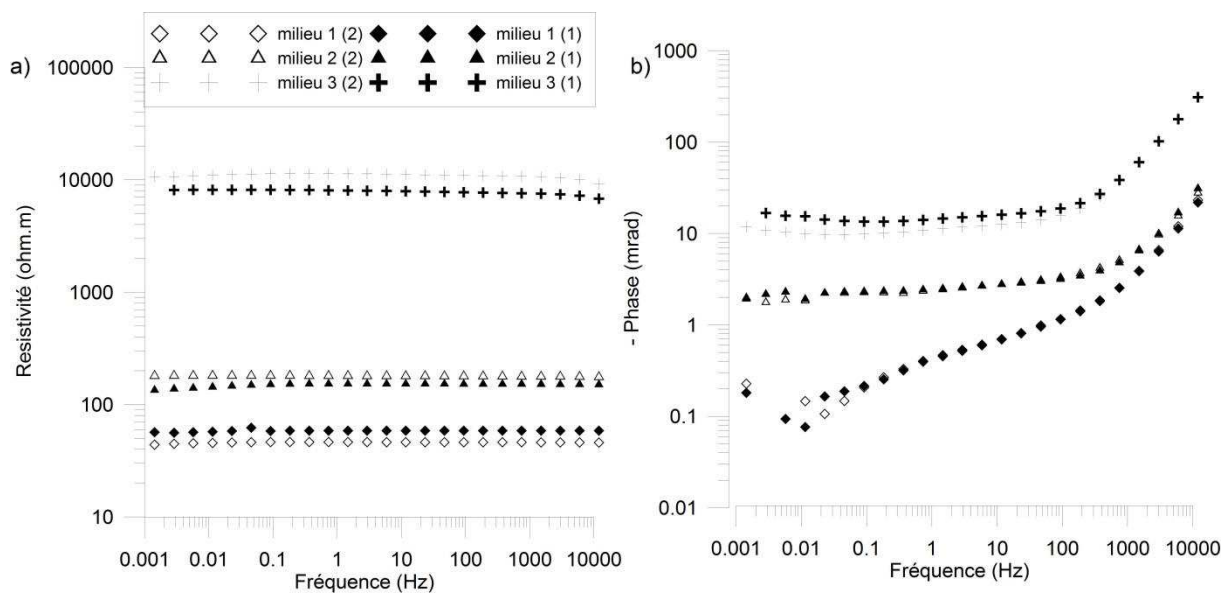


Figure 4-5 : Spectres a) de résistivité et b) de déphasage mesurés sur trois milieux différents, à deux moments différents (soit à des températures différentes).

4.1.8. Filtrage des données

Les données PPS sont représentées (i) soit en termes d'impédance et de déphasage en fonction de la fréquence (ii) soit en termes de conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence. Tandis que les erreurs qui affectent les mesures de résistivité sont en général relativement faibles, les erreurs qui affectent les mesures de déphasage peuvent être de plus de 100%. Cependant, dans le cas du SIP Lab II, bien que des erreurs sur la mesure du déphasage puissent parfois être importantes aux fréquences inférieures au hertz, les mesures de déphasage restent néanmoins souvent exploitables.

Un filtrage des données est effectué, principalement sur les données de déphasage (Figure 4-6). Sont filtrées (i) les données mesurées à une fréquence de plus de 750 Hz, qui sont affectées par un couplage important dû au bruit électromagnétique présent dans le laboratoire, et (ii) les

données dont l'erreur est supérieure ou égale à la mesure, ce qui affecte surtout les mesures à basse fréquence. Dans ce cas, les mesures ne sont pas représentées.

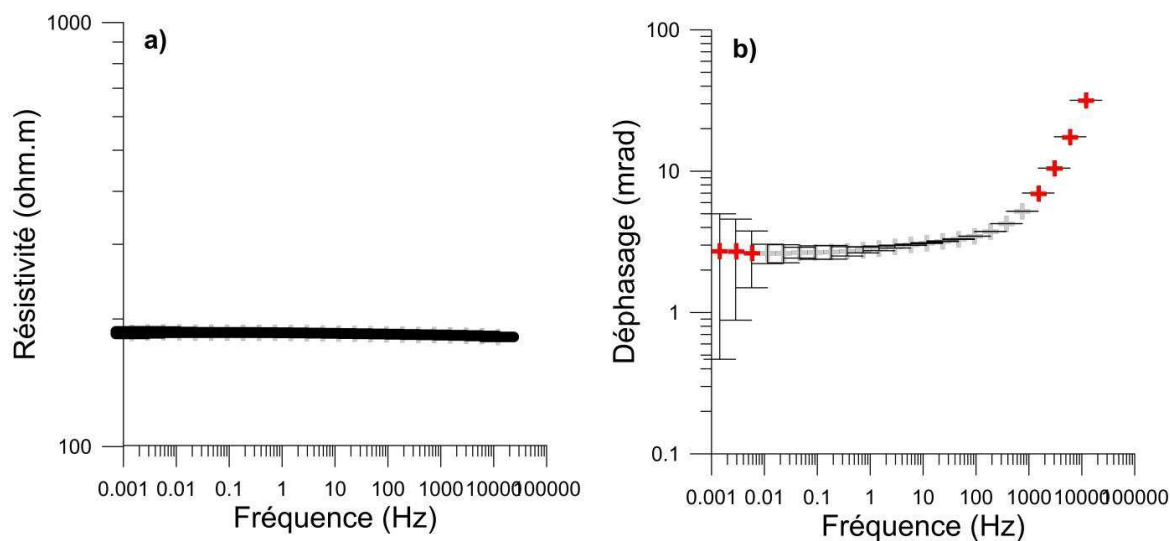


Figure 4-6 : Filtrage des données de résistivité et de déphasage pour les mesures PPS de laboratoire. Les données dont les figurés sont en rouge correspondent aux données filtrées.

4.2. Influence des argiles

4.2.1. Influence des argiles sur la réponse électrique en PPS

Afin d'étudier l'influence d'une bentonite utilisée dans nos travaux sur la réponse PPS en milieu saturé, des mélanges sable-bentonite ont été utilisés avec une proportion croissante en argile : 0, 10, 20, 40, 60 et 80 % en bentonite (pour respectivement 100, 90, 80, 60, 40 et 20 % de sable). Les pourcentages par rapport au sable sont des pourcentages en volume.

4.2.2. Résultats

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature de mélange de sable et de bentonite sont présentés sur la Figure 4-7.

L'augmentation de la teneur en bentonite provoque une augmentation de la conductivité en phase (Figure 4-7a et c) : celle-ci passe de 0.01 S.m^{-1} (soit $100 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour un milieu 100 % sableux à 0.6 S.m^{-1} (soit $1.5 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour un milieu composé de 20 % de sable et 80 % de bentonite. Les spectres de déphasage (Figure 4-7b) ne montrent pas d'évolution claire du déphasage avec la teneur en bentonite. Aucun pic de déphasage n'est discernable, mais un point d'inflexion est identifiable à 0.7 Hz ; seule la teneur de 10 % en bentonite montre un spectre de déphasage différent avec une augmentation des valeurs aux plus basses fréquences ($<0.1 \text{ Hz}$). Il est à noter

que pour les fréquences inférieures à 10 Hz, l'ensemble des spectres de déphasage se situe en dessous du seuil de sensibilité de 1 mrad du SIP Lab II. L'augmentation à basse fréquence (<0.1 Hz) du déphasage pour la teneur en bentonite de 10 % est donc à considérer avec précaution.

Les spectres de conductivité en quadrature ne montrent pas clairement de maximum en fonction de la fréquence et montrent une augmentation avec la fréquence, sauf pour la teneur 10 % en bentonite qui montre une augmentation de la conductivité en quadrature aux plus basses fréquences (<0.1 Hz).

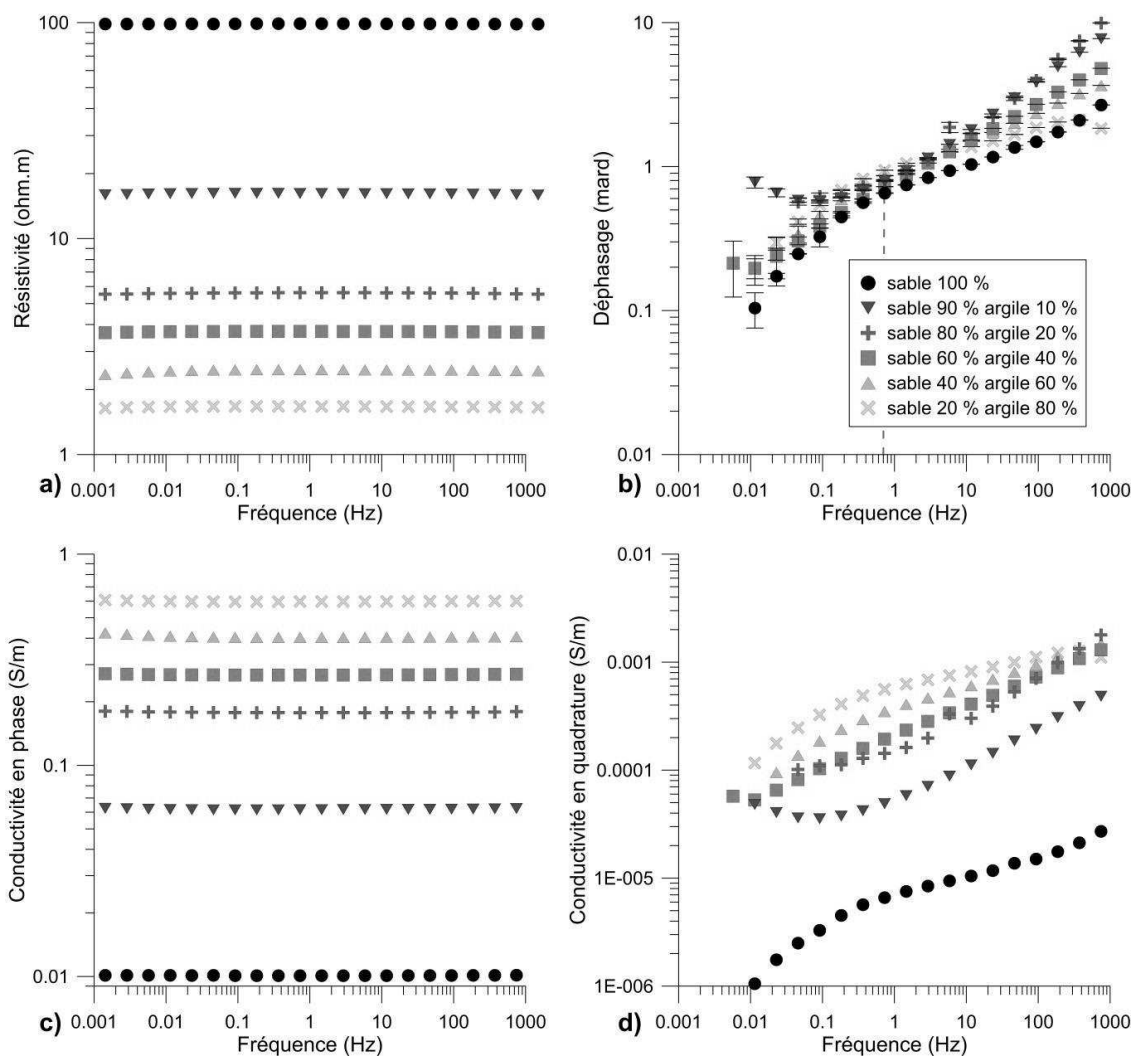


Figure 4-7 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs bentonite croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du point d'inflexion.

Afin de savoir s'il est possible de corrélérer la teneur en argile à la réponse PP, les conductivités en phase et en quadrature ont été extraites à la fréquence du pic d'inflexion, soit

0.7 Hz, pour chaque teneur en bentonite, excepté pour la teneur nulle en bentonite. Les conductivités en phase et en quadrature ont ensuite été représentées en fonction de la teneur en bentonite (Figure 4-8). Les conductivités en phase et en quadrature en fonction de la teneur en argile, acquises sur deux types de kaolinite et deux types de bentonite, issues des travaux de Okay (2011), ont également été extraites pour la même fréquence et représentées sur la Figure 4-8. La bentonite étudiée montre une évolution des conductivités en phase et en quadrature en fonction de sa teneur proche du comportement des bentonites étudiées par Okay (2011).

Pour l'ensemble des argiles étudiées, et sans tenir compte du milieu uniquement sableux, les conductivités en phase et en quadrature sont reliées empiriquement à la teneur en argile selon des lois en puissance:

$$\sigma' = aS_{arg}^b \quad (4.2)$$

et

$$\sigma'' = cS_{arg}^d \quad (4.3)$$

avec σ' et σ'' les conductivités respectivement en phase et en quadrature à 0.7 Hz, S_{arg} la teneur en argile (%), a , b , c et d les coefficients et exposants des lois en puissance.

Les valeurs de ces coefficients et exposants sont données dans le Tableau 4-2, ainsi que les coefficients de corrélation des différentes séries de données. Pour l'ensemble des séries de mesures, les coefficients de corrélation R^2 sont élevés, entre 73.84 et 99.61 %, ce qui atteste de la pertinence de ces lois empiriques.

Le coefficient a est plus élevé pour la bentonite ($6.7 \cdot 10^{-3}$ - $3.6 \cdot 10^{-2}$) que pour la kaolinite ($4.3 \cdot 10^{-2}$ - $1.9 \cdot 10^{-3}$). De plus, l'exposant b est également plus important pour la bentonite (0.631-1.02) que pour la kaolinite (0.418-0.63). Le coefficient c est légèrement plus élevé pour la bentonite ($4 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$) que pour la kaolinite ($4 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-6}$). Aucune différence notable n'est remarquable pour les exposants d entre la kaolinite et la bentonite.

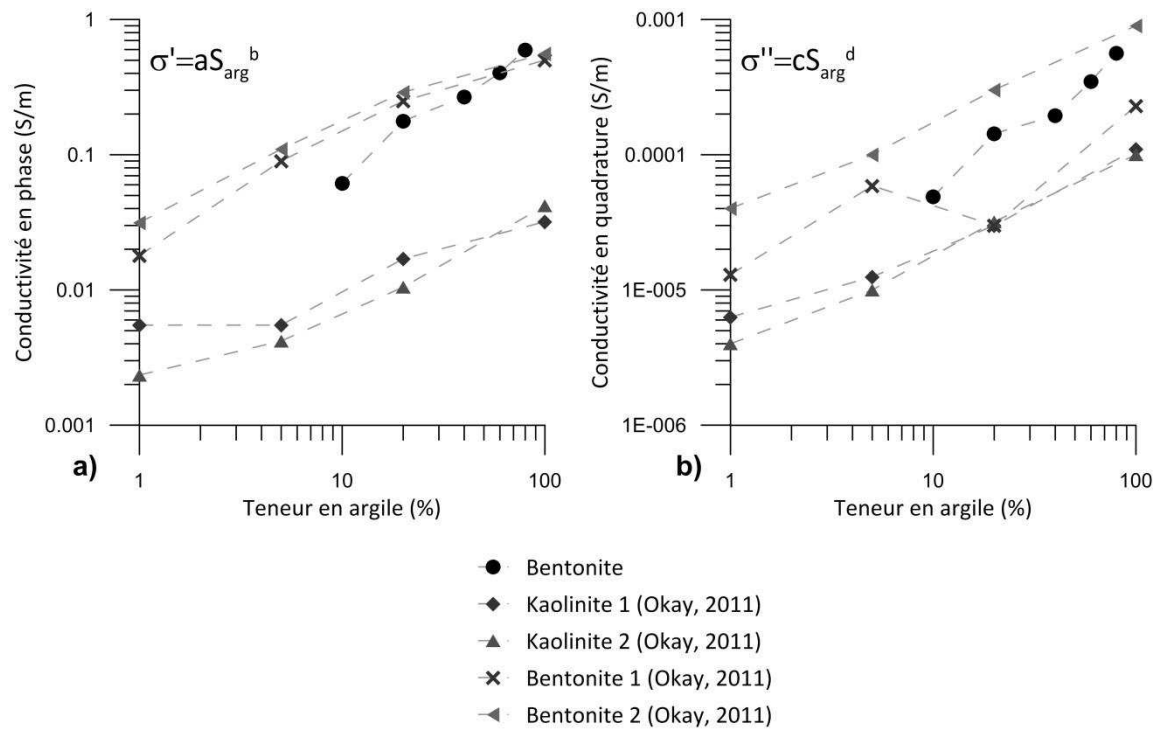


Figure 4-8 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en argile. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture.

Tableau 4-2 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en argile ; surface spécifique et capacité d'échange cationique des argiles.

Argile utilisée	a	b	R ² (%)	c	d	R ² (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Capacité d'échange cationique (meq/ 100g)
Bentonite	6.70E-03	1.0201	97.45	4.0E-06	1.0836	96.49	/	/
Kaolinite 1 (Okay, 2011)	4.30E-03	0.4183	88.45	5.0E-06	0.6219	97.93	9.4	0
Kaolinite 2 (Okay, 2011)	1.90E-03	0.629	96.55	4.0E-06	0.7106	99.49	12.6	0
Bentonite 1 (Okay, 2011)	2.25E-02	0.7239	96.68	1.0E-05	0.5315	73.84	30.9	34
Bentonite 2 (Okay, 2011)	3.60E-02	0.6311	98.03	4.0E-05	0.6852	99.61	27.65	44.2

4.2.3. Interprétation

Les amplitudes de conductivité en phase et en quadrature augmentent de façon continue avec la teneur en bentonite. Cette observation rejoint celle de Okay (2011) : contrairement à

Telford *et al.* (1990), les mesures ne mettent pas en évidence une teneur en bentonite pour laquelle le phénomène de polarisation est maximal.

Pour des conductivités de l'électrolyte de l'ordre de $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, les lois en puissance permettent de relier la teneur en argile aux conductivités en phase et en quadrature. La bentonite étudiée a un comportement similaire à celui des bentonites 1 et 2 étudiées par Okay (2011) (Figure 4-8) et les valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques pour ces bentonites sont proches.

Pour des exposants b et d équivalents entre les différentes argiles, l'analyse des coefficients a et c de ces lois nous indique qu'à teneur équivalente en argile, l'intensité des conductivités en phase et en quadrature sont plus élevées pour la bentonite que pour la kaolinite. Autrement dit, à teneur en argile équivalente, la bentonite induit des conductivités volumique et surfacique du milieu plus importantes que la kaolinite. Okay (2011) met ses résultats en relation avec la capacité d'échange cationique et la surface spécifique, plus élevées pour la bentonite que pour la kaolinite. Il est à noter que malgré une capacité d'échange cationique et une surface spécifique plus grande pour la bentonite 2 que pour la bentonite 1 (Tableau 4-2), les conductivités en phase et en quadrature sont plus importantes pour la bentonite 1 (Figure 4-8) : il est possible que cette anomalie soit due à une répartition différente de ces deux bentonites par rapport à la fraction sableuse (Tabbagh et Cosenza, 2007 ; Okay, 2011). De plus les exposants b , plus élevés pour la bentonite que pour la kaolinite, semblent indiquer que pour une augmentation de teneur en argile équivalente, la conductivité en phase augmentera plus rapidement pour la bentonite que pour la kaolinite.

En résumé, plus la capacité d'échange cationique d'une argile est importante, plus l'intensité des processus de conduction volumique et surfacique sont élevés (Tabbagh et Cosenza, 2007 ; Okay, 2011)

A partir de ces milieux sablo-argileux de base, l'effet de l'ajout d'éléments supplémentaires, les acides humiques, a été étudié.

4.3. Influence de la matière organique

4.3.1. Définition de la matière organique

La matière organique est un composant naturel des sols, formé de débris d'animaux ou de végétaux et de leurs produits de décomposition. En France, les premiers décimètres de sol présentent des teneurs en matière organique entre 1 et 4 % (Martin *et al.*, 2011) ; cette teneur

diminue rapidement avec la profondeur (Calvet, 2003). La majeure partie de la matière organique naturelle, comme les acides humiques issus de la décomposition de débris végétaux, comporte des groupements de surface carboxyles et hydroxyles (Atteia, 2005). Ces groupements ont le plus souvent des propriétés acide-base et sont dissociés dans la gamme de pH des eaux naturelles, c'est-à-dire entre 6.5 et 9 (Saada *et al.*, 2003). Leur structure aromatique et condensée joue un rôle dans leur caractère hydrophobe et dans leur affinité particulière pour les polluants organiques. La matière organique naturelle possède une forte proportion de groupes hydrophobes fortement fixés sur les minéraux du sol. La quantité d'acides humiques fixés augmente avec la force ionique du milieu et la présence d'ion divalents Ca^{2+} : ces ions Ca^{2+} servent notamment à établir des ponts entre les acides humiques et les argiles type kaolinite (Saada *et al.*, 2003). Il est probable que ces réactions de complexation aient lieu avec d'autres cations inorganiques. La teneur en matière organique, tels les acides humiques, a donc une influence directe sur la capacité d'échange cationique des milieux, notamment argileux.

Des mesures de PPS ont été réalisées à des teneurs croissantes en acides humiques afin d'appréhender leur influence sur les conductions volumiques et surfaciques.

4.3.2. Matériel et méthodes

L'influence des acides humiques sur la réponse PPS a été étudiée (i) sur un milieu sableux composé de sable Ga39, et (ii) sur un milieu sablo-argileux, 90 % de sable Ga39 et 10 % de bentonite. Des teneurs croissantes en acides humiques ont été ajoutées : 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1 % pour le mélange sableux ; 0, 0.1, 0.2, 0.5, 2, 4, 6 % pour le mélange sablo-argileux. Les pourcentages en acides humiques par rapport au milieu sont des pourcentages en poids. La composition des acides humiques (n°CAS 68131-04-4) ne peut être définie précisément au vu de la variété de macromolécules les composants (Calvet, 2003).

4.3.3. Résultats

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour un milieu sableux avec des teneurs croissantes en acides humiques sont présentés sur la Figure 4-9.

L'augmentation de la teneur en acides humiques provoque une augmentation de la conductivité en phase de 0.01 S.m^{-1} (soit $116 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour un milieu dépourvu d'acides humiques à 0.1 S.m^{-1} (soit $11 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour un milieu avec 1 % d'acides humiques (Figure 4-9a et c). Les spectres de déphasage (Figure 4-9b) montrent une tendance à la diminution du déphasage avec la teneur en acides humiques. Aucun pic de déphasage n'est discernable ; les mesures de déphasage, toutes inférieures à 1 mrad sont inférieures à la limite de sensibilité théorique de l'appareil. La

conductivité en quadrature ne montre pas d'évolution remarquable avec la teneur croissante en acides humiques (Figure 4-9d).

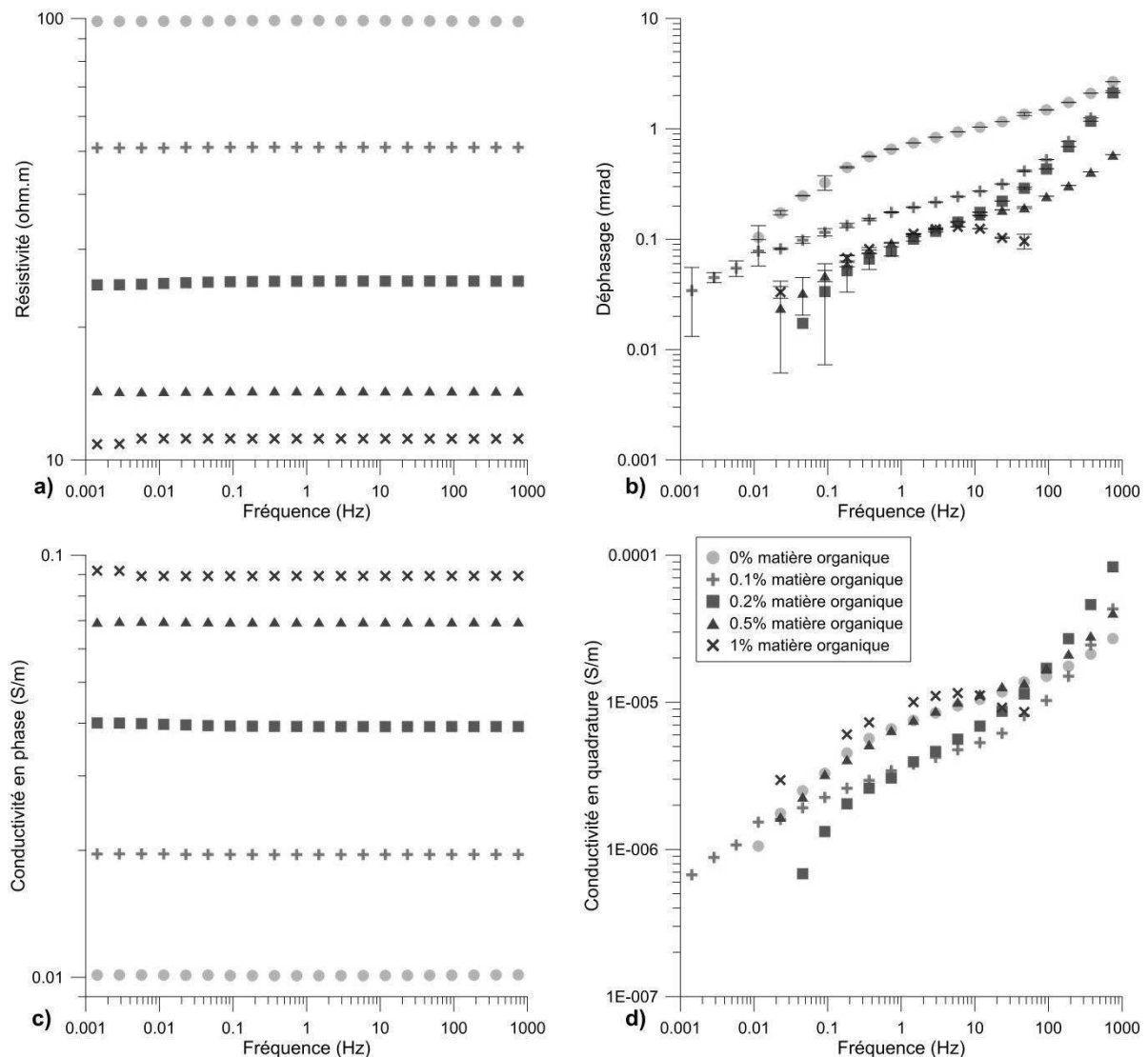


Figure 4-9 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs matière organique croissantes pour un milieu sableux. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1.

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour un milieu sablo-argileux avec des teneurs croissantes en acides humiques sont présentés sur la Figure 4-10.

L'augmentation de la teneur en acides humiques provoque une augmentation de la conductivité en phase de 0.06 S.m^{-1} (soit $16 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour un milieu dépourvu d'acides humiques à 0.6 S.m^{-1} (soit $2 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour un milieu avec 6 % d'acides humiques (Figure 4-10a et c). Les spectres de déphasage (Figure 4-10b) montrent une diminution du déphasage avec la teneur en

acides humiques. Aucun pic de déphasage n'est discernable ; les mesures de déphasage sont également inférieures à 1 mrad. L'augmentation du déphasage pour le milieu sablo-argileux dépourvu d'acides humiques aux fréquences inférieures à 0.1 Hz a déjà été discutée dans la partie 4.2. La conductivité en quadrature ne montre pas d'évolution remarquable avec la teneur croissante en acides humiques (Figure 4-10d). Compte tenu de la forte diminution de résistivité et des faibles valeurs de déphasage, la diminution du déphasage avec l'augmentation de la teneur en acides humiques est donc principalement liée à la diminution de la résistivité associée.

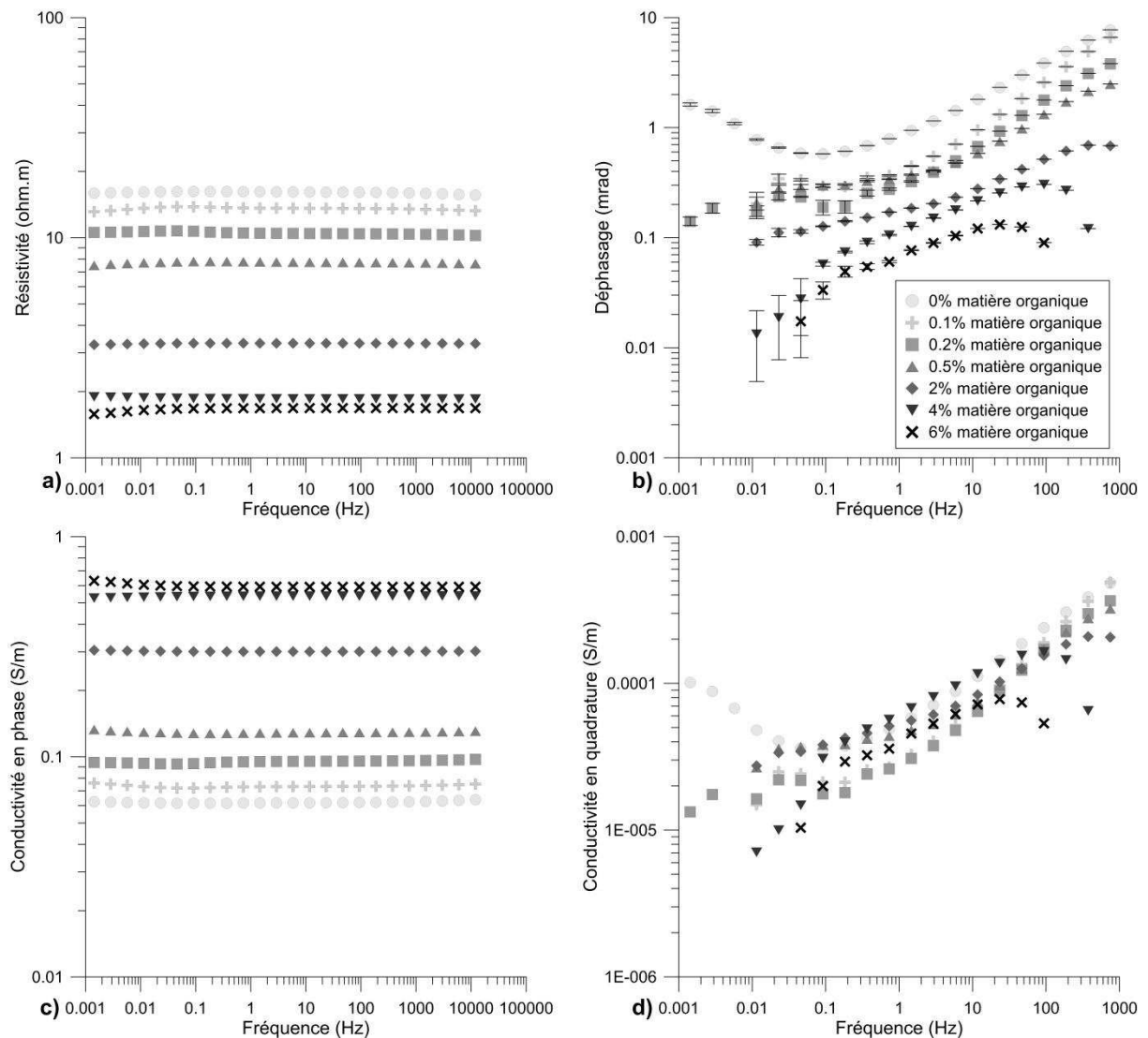


Figure 4-10 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs matière organique croissantes pour un milieu sablo-argileux. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.01.

Afin de savoir si la teneur en acides humiques peut être corrélée aux conductivités en phase et en quadrature, les données de conductivité ont été extraites à la fréquence de 0.7 Hz pour

chaque teneur en acides humiques, excepté pour la teneur nulle en acides humiques. Les conductivités en phase et en quadrature ont ensuite été représentées en fonction de la teneur en acides humiques (Figure 4-11).

Pour les deux milieux, sableux et sablo-argileux étudiés, sans tenir compte des teneurs nulles en acides humiques, les conductivités en phase et en quadrature sont reliées empiriquement à la teneur en acides humiques selon des lois en puissance:

$$\sigma' = aS_{mo}^b \quad (4.4)$$

et

$$\sigma'' = cS_{mo}^d \quad (4.5)$$

avec σ' et σ'' les conductivités respectivement en phase et en quadrature à 0.7 Hz, S_{mo} la teneur en acides humiques (%), a , b , c et d les coefficients et exposants des lois en puissance.

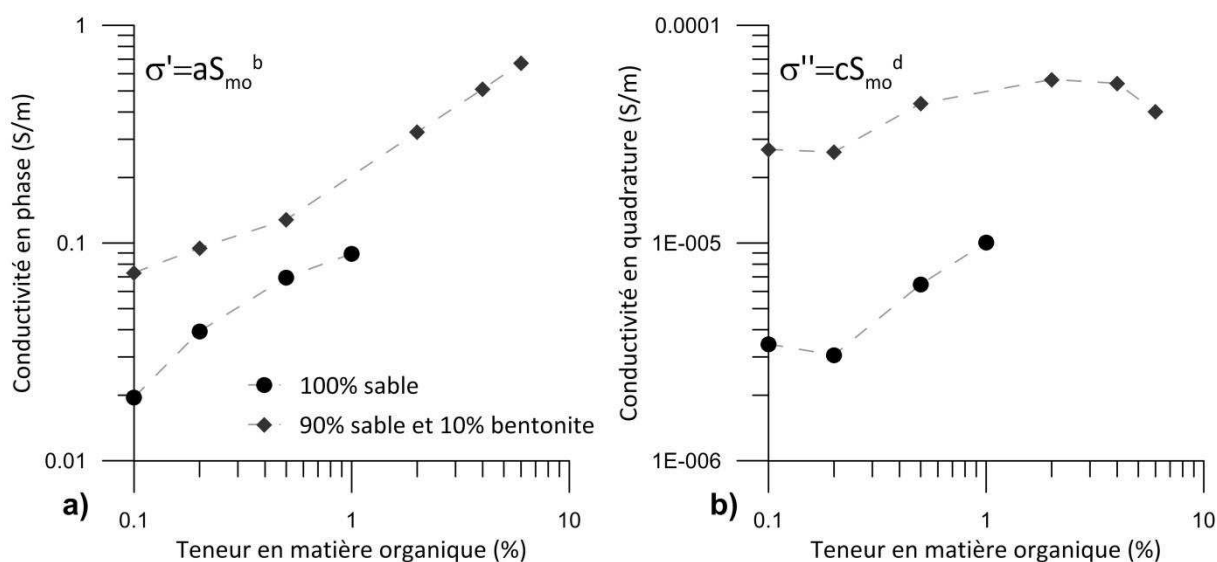


Figure 4-11 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en matière organique. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture.

Les valeurs de ces coefficients et exposants sont données dans le Tableau 4-3, ainsi que les coefficients de corrélation des différentes séries de données. Pour la loi empirique qui concerne la conductivité en phase, les coefficients de corrélation R^2 sont élevés, de 98.47 et 96.28 %, ce qui atteste de la pertinence de cette loi. Pour la loi empirique concernant la conductivité en quadrature, les coefficients de corrélation R^2 sont plus faibles, de 62.23 et 87.01 %, ce qui indique une fiabilité moindre. En effet, les conductivités en quadrature ont été calculées à partir des valeurs de déphasage, qui étaient toutes inférieures au seuil de sensibilité de l'appareil. Il semble

délicat d'interpréter le coefficient et l'exposant de la loi en puissance qui relie la teneur en acides humiques à la conductivité en quadrature.

Le coefficient a est plus élevé pour le milieu sablo-argileux (0.23) que pour le milieu sableux (0.0994). Par contre, l'exposant b est plus légèrement plus important pour le milieu sableux (0.655) que pour le milieu sablo-argileux (0.5527).

Tableau 4-3 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en matière organique

Milieu	a	b	R ² (%)	c	d	R ² (%)
100% sable	0.0994	0.655	96.28	4.00E-05	0.1576	62.23
90% sable et 10% argile	0.23	0.5527	98.47	9.25E-06	0.515	87.01

4.3.4. Interprétation

L'introduction d'acides humiques a une influence directe sur la conductivité en phase du milieu. Des lois empiriques permettent de relier la teneur en acides humiques aux conductivités en phase pour les deux milieux. Pour des exposants b équivalents, l'analyse du coefficient a de cette loi nous indique qu'à teneur équivalente (et non nulle) en acides humiques, l'intensité de conductivité en phase est plus élevée pour le milieu sablo-argileux que pour le milieu sableux ; de plus, l'ajout de 0.5% de matière organique par rapport à un milieu dépourvu de matière organique provoque une augmentation de la conductivité en phase de 600 % pour le milieu sableux et de 100 % pour le milieu sablo-argileux.

L'augmentation de la conductivité en phase, et donc volumique, avec l'augmentation de la teneur en acides humiques peut être expliquée par (i) l'ajout de ces acides humiques, particules colloïdales comportant des groupements carboxyles et hydroxyles (Atteia, 2005) qui développent des charges négatives dans l'eau et augmentent la conductivité électrolytique, et (ii) l'adsorption des acides humiques à la surface des minéraux qui peut provoquer le relargage d'ions inorganiques (Saada *et al.*, 2003), augmentant également la conductivité électrolytique.

De plus, comme dit précédemment, l'ajout de 0.5% de matière organique par rapport à un milieu dépourvu de matière organique provoque une augmentation plus importante de la conductivité volumique pour le milieu sableux que pour le milieu sablo-argileux. Cette différence pourrait s'expliquer par la complexation des acides humiques sur les argiles (Saada *et al.*, 2003), complexation potentiellement moindre sur les sables ; dans le milieu sableux, les acides humiques resteraient concentrés dans l'électrolyte, augmentant notablement la conductivité électrolytique et donc volumique.

Au vu de l'incertitude importante existant sur les valeurs de déphasage mesurées, et de ce fait sur les valeurs de conductivité en quadrature, il semble difficile d'émettre un avis concernant l'effet de la matière organique sur la conduction surfacique.

Par contre, les mesures PPS ont montré qu'une loi empirique existait entre la teneur en acides humiques (pour une teneur non nulle) et la conductivité volumique. Les coefficients et exposants relatifs à cette loi diffèrent selon le milieu, sableux ou sablo-argileux.

L'influence de composés hydrocarbonés a ensuite été étudiée. Les mesures ont été réalisées sur un milieu uniquement sableux afin d'éviter les phénomènes de complexation, et de pouvoir comparer plusieurs types de composés hydrocarbonés de façon plus simple.

4.4. Influence d'une pollution hydrocarbonée dissoute

Une part importante de sites pollués aux hydrocarbures présente des concentrations en hydrocarbures inférieures au g.l^{-1} . Ces pollutions peuvent être considérées comme « restreintes » du point de vue géophysique, mais présentent cependant des concentrations en hydrocarbures très supérieures aux seuils de potabilité¹⁴.

Peu d'études géoélectriques se sont portées sur l'influence d'une pollution aux composés hydrocarbonés dissous¹⁵. Atekwana et Atekwana (2010) ne sont pas parvenus à délimiter un panache d'hydrocarbures dissous à partir de mesures de tomographies de résistivité électrique. Flores Orozco *et al.* (2012) ont réalisé une tomographie de PPS sur un site pollué aux BTEX ; aucune modification des conductivités en phase et en quadrature n'avaient été notées pour des concentrations en BTEX inférieures à 1.7 g.l^{-1} .

Les pollutions hydrocarbonées dissoutes ont-elles un impact sur les paramètres géoélectriques en laboratoire ? Dans un électrolyte présentant des concentrations en hydrocarbures inférieures au g.l^{-1} , quels peuvent être les principaux porteurs de charges susceptibles de modifier la conductivité de l'électrolyte ?

Pour les parties 4.4. et 4.5., des prélèvements d'eau et de sol ont été effectués sur un milieu affecté par une pollution aux hydrocarbures légers, BTEX et C5-C10 principalement.

¹⁴ A titre d'exemple, la limite de potabilité pour le benzène est de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$

¹⁵ Les hydrocarbures dissous sont les hydrocarbures en solution dans la phase aqueuse

Un suivi PPS est effectué en laboratoire sur du terrain prélevé dans la zone saturée de ce site et saturé par les eaux de la nappe dont la composition chimique est susceptible de changer au cours du temps.

4.4.1. Méthodologie et mise en œuvre

Des échantillons de sol ont été prélevés lors de l'installation de piézomètres au sein d'une même formation aquifère sableuse impactée par la pollution hydrocarbonée. L'ensemble des échantillons de sol a été mélangé et homogénéisé, puis mis à l'étuve à 100°C pendant 5 jours pour un séchage complet.

La lithologie de ce sol est principalement sableuse et la courbe de refus présentée sur la Figure 4-12 peut être modélisée par la fonction de répartition d'une loi log normale de la distribution de taille des grains :

$$f_r(d) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(d / d_0)}{S\sqrt{2}} \right) \quad (4.6)$$

avec $d_0=380 \mu\text{m}$ le diamètre moyen des grains et $S=0.39$ l'écart-type.

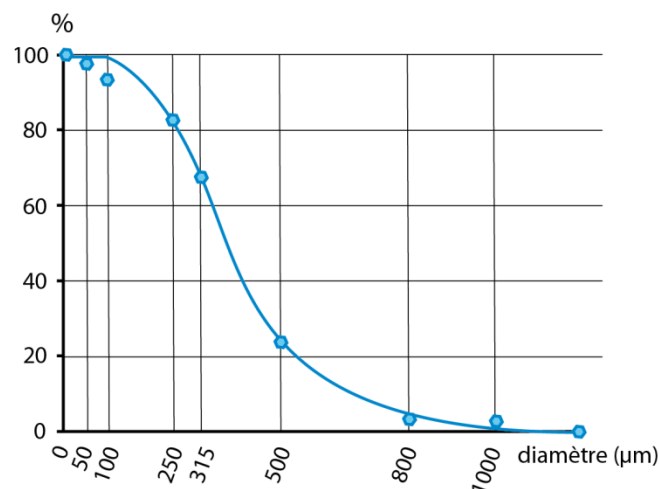


Figure 4-12 : Courbe des refus cumulés du sol prélevé sur le site pollué aux BTEX.

Mensuellement, de l'eau a été prélevée au sein de la nappe impactée par la pollution. Un premier piézomètre, nommé PG1, a été prélevé entre février et septembre 2012. Ce dernier mois, il a été recouvert par de l'asphalte lors de la rénovation d'une partie du site. Aussi, un autre piézomètre, nommé PzC, a alors été prélevé au mois d'octobre 2012. Un suivi des conductivités et des concentrations en hydrocarbures des eaux prélevées mensuellement sur ces piézomètres a également été effectué. Pour cela, une fois les piézomètres purgés d'un volume au moins égal à

trois fois le volume de la colonne d'eau, un échantillon d'eau est prélevé. En absence de flottant, l'échantillon d'eau est envoyé à un laboratoire d'analyse agréé pour les mesures des concentrations en BTEX, hydrocarbures C5-C10, C10-C40. La conductivité de l'eau est mesurée sur le site puis contrôlée en laboratoire à l'aide d'un conductivimètre préalablement étalonné. Les concentrations en ions majeurs, sauf hydrogénocarbonates, ont été déterminées par chromatographie ionique. Les concentrations en ions hydrogénocarbonate ont été mesurées par titrage.

Mensuellement, des mois d'avril à octobre, un échantillon de sol préalablement passé à l'étuve a été resaturé avec l'eau prélevée sur le site. Les mesures PPS en laboratoire ont été réalisées moins de 24 h après le prélèvement de l'eau sur le site.

4.4.2. Résultats

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour les mois d'avril à octobre sont présentés sur la Figure 4-13.

Les spectres de conductivité en phase, ou de résistivité, (Figure 4-13a et c) montrent que les conductivités en phase sont comprises entre 0.015 S.m^{-1} (soit $67 \text{ } \Omega.\text{m}$) et 0.022 S.m^{-1} (soit $46 \text{ } \Omega.\text{m}$). Les spectres de déphasage de ces mois présentent également des comportements identiques (Figure 4-13b). Les barres d'erreurs associées à ces mesures sont significatives aux fréquences inférieures à 10^{-1} Hz et les effets de couplage haute fréquence sont significatifs au-delà de 3 Hz . Les mesures de déphasage les plus exploitables sont donc comprises entre 10^{-1} et 3 Hz . Aucun pic de déphasage n'est décelable. De ce fait, les spectres de conductivité en quadrature pour les différents mois présentent également des comportements similaires entre eux (Figure 4-13d).

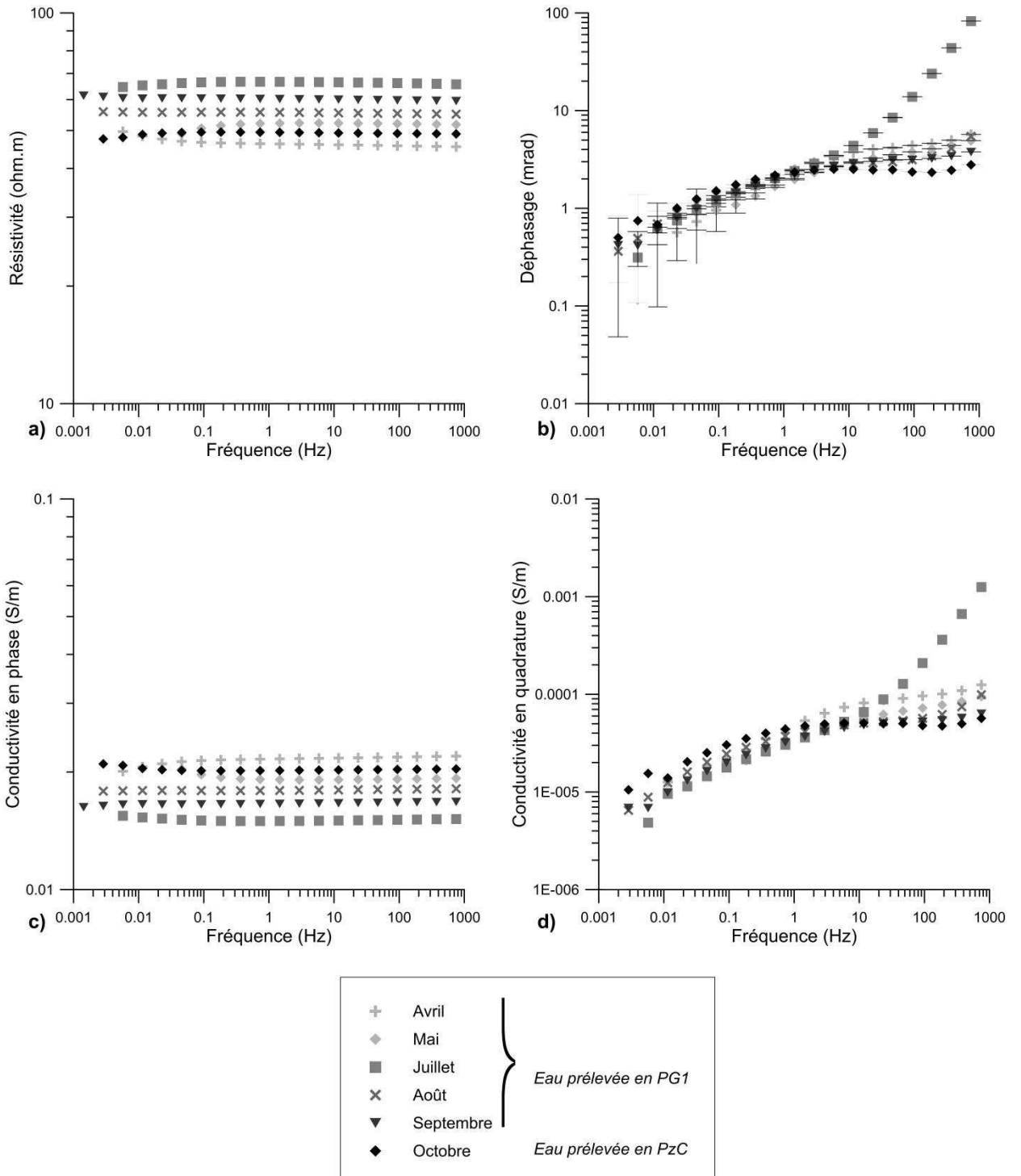


Figure 4-13 : et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour les mois d'avril à octobre. Les barres d'erreurs pour les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1.

L'évolution des concentrations en BTEX et en C5-C10 ainsi que l'évolution des conductivités en phase et en quadrature à 366 mHz sont présentés sur la Figure 4-14.

Les concentrations en ions hydrogénocarbonates ont varié entre les mois d'avril et octobre entre 94 et 360 mg.l⁻¹, tandis que les concentrations pour les autres ions majeurs ont peu varié (Figure 4-14a). Entre mars et septembre, les concentration en BTEX dans le piézomètre PG1 ont varié entre 9 et 69 µg.l⁻¹ tandis que les concentrations en C5-C10 ont varié entre 340 et 1200 µg.l⁻¹. En octobre, les concentrations en BTEX et C5-C10 dans le piézomètre PzC atteignaient respectivement 12 000 µg.l⁻¹ et 46 000 µg.l⁻¹ (Figure 4-14b). Les conductivités en phase ont varié entre 0.015 et 0.067 S.m⁻¹ et les conductivités en quadrature ont varié entre 2.57.10⁻⁵ et 4.10⁻⁵ S.m⁻¹ (Figure 4-14c).

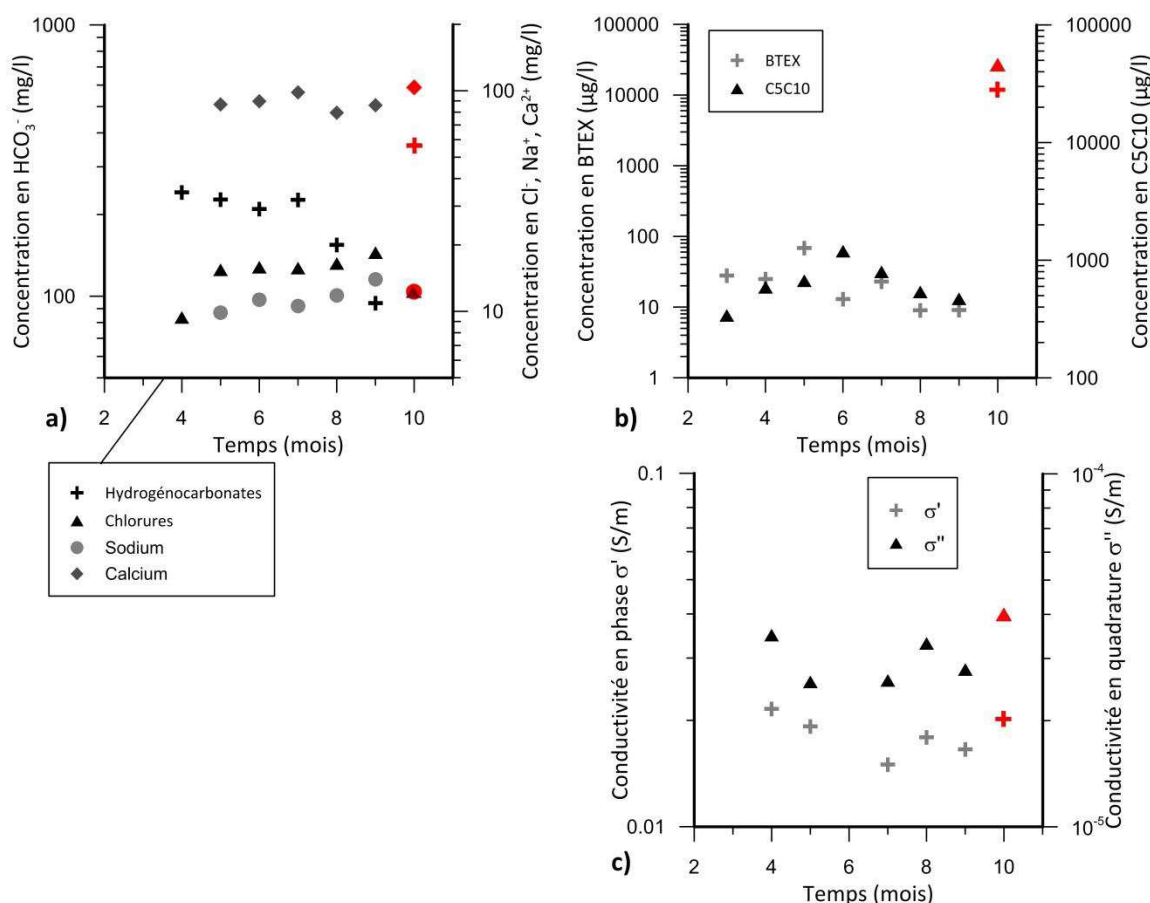


Figure 4-14 : Evolution a) des concentrations en ions majeurs, b) des concentrations en BTEX et en C5-C10 et c) des conductivités en phase et en quadrature (les points en noir et gris se réfèrent aux mesures sur PG1 et les points en rouge se réfèrent aux mesures sur PzC).

Les concentrations en ions majeurs, en BTEX et en C5-C10 en fonction de la conductivité de l'eau sont représentées sur les Figure 4-15a et b. Une corrélation peut être faite entre l'augmentation de la concentration en ions hydrogénocarbonates et la conductivité de l'eau. *A contrario*, aucune corrélation ne peut être faite entre les concentrations des autres ions majeurs (sodium, calcium et chlorure) et la conductivité de l'eau ni entre les concentrations en hydrocarbures (BTEX et C5-C10) et la conductivité de l'eau.

Les conductivités en phase à 366 mHz ont été représentées en fonction des conductivités de l'eau (Figure 4-15c). L'augmentation de la conductivité de l'eau provoque l'augmentation de la conductivité du milieu (trait continu Figure 4-15c) sauf pour un point anomalique (point entouré Figure 4-15c). L'origine de ce point anomalique n'a pas été identifiée, le protocole suivi étant identique tous les mois et l'intensité injectée étant équivalente à celle des autres mois. En faisant abstraction de ce point anomalique, les conductivités de l'eau et en phase peuvent être reliées par une loi d'Archie (1942) avec un facteur de formation F de 2.5 et un coefficient de corrélation de 97 %.

Les concentrations en BTEX et en C5-C10 ont été représentées en fonction des conductivités en quadrature à 366 mHz (Figure 4-15d). Aucune corrélation ne peut être faite entre les concentrations en hydrocarbures et la conductivité en quadrature. On remarque cependant que les maximums de concentration en BTEX et en C5-C10 (points rouges sur la Figure 4-15d) correspondent à la conductivité en quadrature maximale mesurée. Au vu des erreurs sur les mesures de déphasage à 366 mHz, cette hausse de la conductivité en quadrature pour les concentrations maximales en hydrocarbures est à considérer avec précaution.

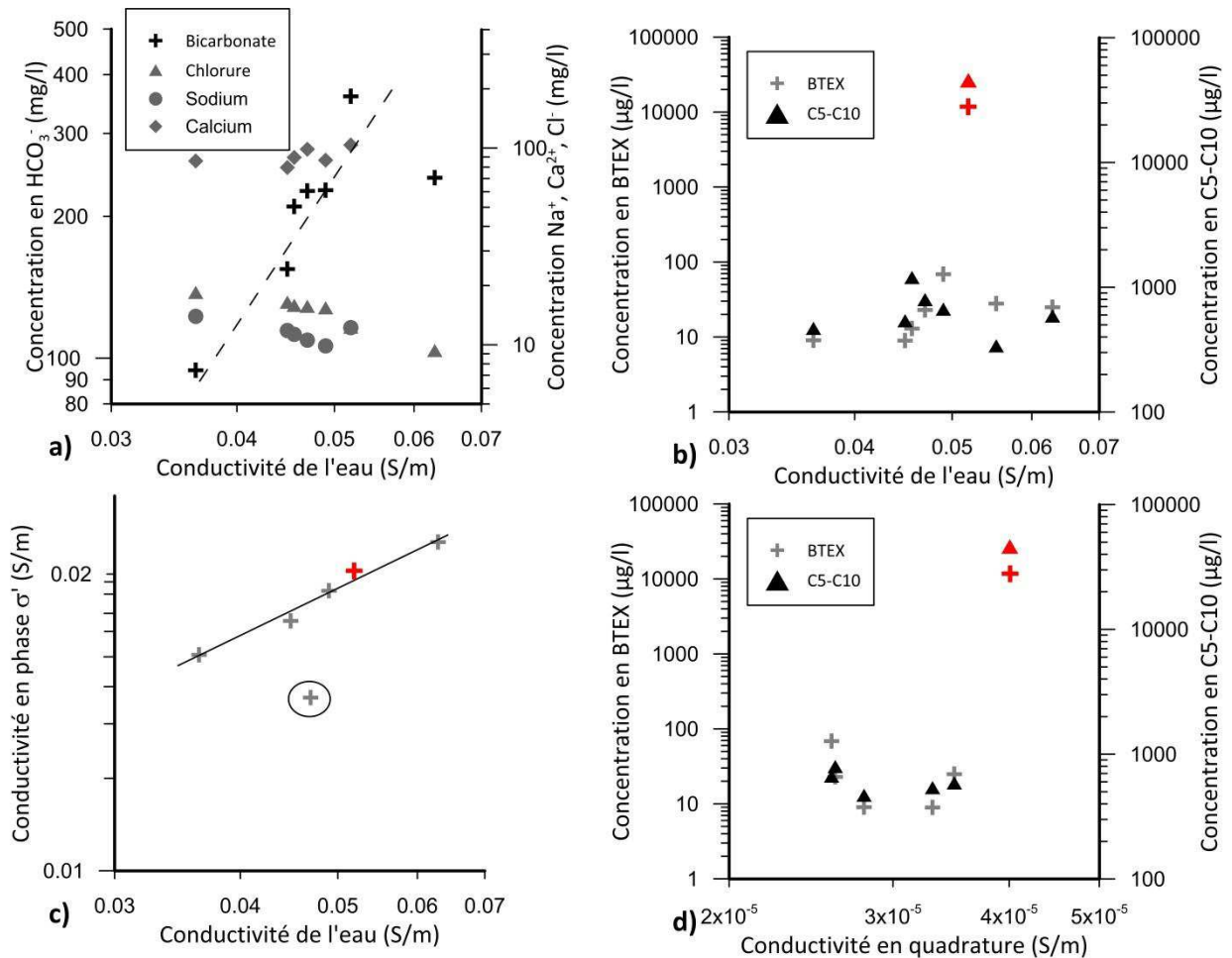


Figure 4-15 : a) Concentrations en ions majeurs, b) concentrations en BTEX et C5-C10 et c) conductivité en phase en fonction de la conductivité de l'eau. d) Concentration en BTEX et C5-C10 en fonction de la conductivité en quadrature (les points en noir et gris se réfèrent aux mesures effectuées sur PG1 et les points en rouge se réfèrent aux mesures effectuées sur PzC).

4.4.3. Interprétation et conclusion

Dans la gamme de concentrations en hydrocarbures rencontrées sur le site, la conductivité de l'eau n'est pas corrélée avec les concentrations en BTEX ni en C5-C10. Ce type de composé n'est pas ionisé, et ne provoque pas de modification de la conductivité de l'eau. Flores Orozco *et al.* (2012) avaient noté le même comportement : la conductivité du milieu n'était pas affectée par la présence de BTEX pour des concentrations en BTEX comprises entre 0 et 1.7 g.l⁻¹. Par ailleurs, les concentrations de ces composés hydrocarbonés sont trop faibles pour que ceux-ci, électriquement résistants, remplacent l'électrolyte conducteur et provoque une baisse de la conductivité comme cela peut être le cas en utilisant une phase hydrocarbonée pure (Schmutz *et al.*, 2010 ; Flores Orozco *et al.*, 2012). La conductivité est influencée par les ions porteurs de

charge, et plus spécifiquement par les ions hydrogénocarbonates du fait de leur concentration (Figure 4-15a).

La présence d'hydrocarbures en phase dissoute n'affecte pas clairement non plus la conductivité en quadrature. En effet, (i) les composés non chargés électriquement ne s'adsorbent pas préférentiellement aux contre-ions inorganiques sur les surfaces minérales chargées négativement, et (ii) aux concentrations en hydrocarbures inférieures au g.l^{-1} , la part de composés chargés électriquement ne provoque pas un relargage des contre-ions inorganiques suffisant pour modifier la conductivité électrolytique de l'eau.

Les pollutions hydrocarbonées dissoutes, type BTEX et C5-C10, ayant des concentrations inférieures à 1 g.l^{-1} n'affectent visiblement pas les paramètres géoélectriques de conduction volumique et surfacique.

Sur un site pollué aux hydrocarbures à des concentrations inférieures à 1 g.l^{-1} , il serait donc possible d'envisager un suivi temporel de l'injection de solutions salines pouvant servir à la délimitation d'axes de circulation hydrogéologiques ou de l'injection de solutions oxydantes pour la remédiation de pollutions hydrocarbonées dissoutes sans que le signal ne soit affecté par des variations faibles de concentrations en hydrocarbures dissous.

4.5. Influence d'une solution oxydante

4.5.1. Influence d'un oxydant sur les hydrocarbures

L'oxydation chimique est une des technologies utilisées pour réaliser le traitement *in situ* de contaminants organiques à la fois sur les sols et dans les eaux. L'objectif principal de l'oxydation *in situ* est de transformer les contaminants en sous-produits moins nocifs. Pour cela, l'oxydant est réduit en acceptant les électrons relargués lors de l'oxydation des réactifs cibles (hydrocarbures) et non cibles (matière organique, pyrite) (Huling et Pivetz, 2002). L'utilisation de l'oxydant par des réactifs non cible est désignée sous l'appellation Demande Naturelle en Oxydant (DNO), et constitue généralement la voie d'utilisation majoritaire de l'oxydant dans des conditions de terrain. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le permanganate de potassium (KMnO_4), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

L'influence de l'ajout d'oxydant chimique sur les mesures géophysiques en milieu contaminé par les hydrocarbures est évaluée, à ce stade par l'ajout de permanganate de potassium. Le permanganate de potassium est un oxydant sélectif qui n'oxyde que certains types de composés organiques. Il oxyde sans difficulté les solvants mais son efficacité est variable sur les BTEX (Krembs, 2008). Le permanganate est soluble dans l'eau, et les réactions d'oxydation ont

lieu en phase aqueuse, sur une gamme de pH large. Ce composé est très réactif avec les composés qui ont une double liaison mais est moins réactif avec les composés dotés de liaisons simples (Huling et Pivetz, 2002).

Le choix de tester le permanganate de potassium a été guidé par la facilité d'utilisation et la faible nocivité de cet oxydant comparativement aux autres.

4.5.2. Méthodologie et mise en œuvre

La même méthodologie de prélèvement que dans la partie 4.3.1. a été employée. La composition de l'eau prélevée pour les expérimentations est donnée dans le Tableau 4-4 et sa conductivité est de $578 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (soit $17 \Omega\cdot\text{m}$).

Tableau 4-4 : Composition de l'eau utilisée pour l'étude de l'influence d'une solution oxydante.

Cl^-	PO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
12.3	2.3	4.1	355	1.8	3.9	5.5	103.8

BTEX ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	C5-C10 ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	C10-C40 ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	ETBE ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Carbone organique total ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
< 9	540	<20	550	0.3

Le sol est ensuite resaturé à l'aide de deux électrolytes différents :

- uniquement avec de l'eau prélevée sur le site,
- avec une solution composée (i) d'un volume d'eau prélevée sur le site, et (ii) d'un volume de solution de permanganate de potassium KMnO_4 à 2.66 % massique. Ce type de teneur est utilisé dans le cadre de remédiation *in situ* (Krems, 2008). La solution utilisée pour saturer le milieu a donc une concentration en permanganate de potassium à 1.33 % massique et une conductivité de $8410 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (soit $1.2 \Omega\cdot\text{m}$).

4.5.3. Résultats

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour un milieu avec ou sans oxydant KMnO_4 , juste après préparation des milieux, sont présentés sur la Figure 4-16.

Les spectres de résistivité et conductivité en phase (Figure 4-16a et c) montrent une augmentation de la conductivité en présence d'oxydant KMnO_4 : les conductivités en phase sont de $0.016 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (soit $63 \Omega\cdot\text{m}$) en absence d'oxydant et de $0.16 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (soit $6 \Omega\cdot\text{m}$) en présence

d'oxydant. Les spectres de déphasage (Figure 4-16b) montrent une diminution du déphasage avec la présence d'oxydant KMnO_4 . Il est à noter que les mesures de déphasage effectuées dans le milieu saturé avec l'oxydant KMnO_4 sont toutes inférieures au mrad, seuil de sensibilité de l'appareil.

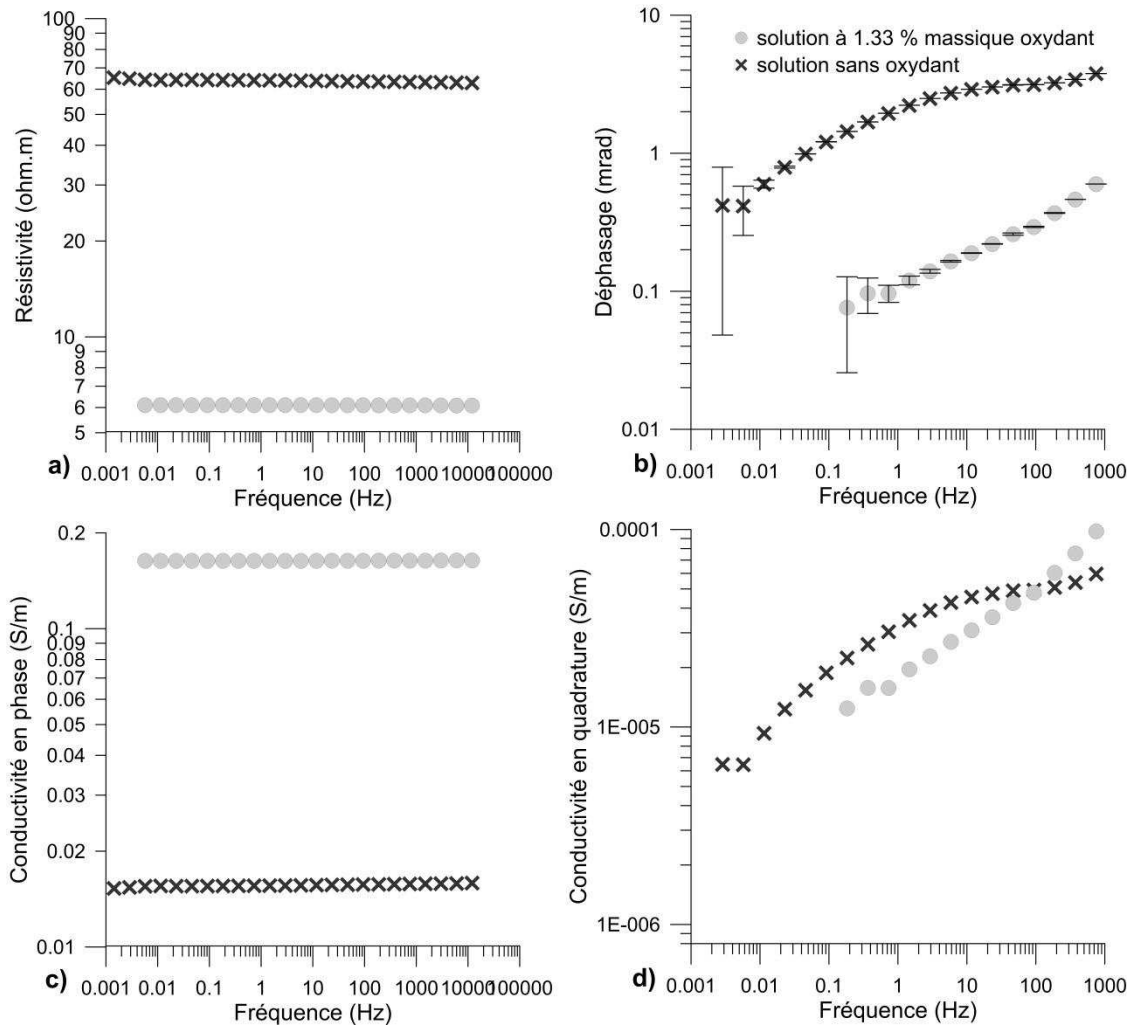


Figure 4-16 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour un milieu saturé avec et sans oxydant. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1.

4.5.4. Interprétation

Entre le milieu saturé avec l'eau et le milieu saturé avec la solution oxydante, on note une augmentation de 900 % de la conductivité en phase. Cette augmentation est majoritairement due à l'augmentation de 1350 % de la conductivité électrolytique. La dissociation du permanganate de potassium dans l'eau entraîne une augmentation des concentrations en ions K^+ et MnO_4^- dans l'électrolyte, contribuant à l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte et de la conductivité en phase.

L'évolution de la conductivité en quadrature en fonction de la présence d'oxydant KMnO_4 est difficilement interprétable du fait du masquage des phénomènes surfaciques par les phénomènes volumiques. La diminution de la conductivité en quadrature pour le milieu saturé avec la solution oxydante est donc à considérer avec précaution. Dans l'hypothèse où il y ait effectivement une diminution des conductivités en quadrature en présence de solution oxydante, cette diminution pourrait notamment être liée à la diminution de la mobilité des contre-ions impliqués dans la polarisation de la couche de Stern (Vaudelet *et al.*, 2011b ; Schwartz et Furman, 2012).

Aux concentrations utilisées pour dépolluer *in situ* un site, le paramètre de résistivité semble à ce stade le plus pertinent pour suivre l'injection d'un oxydant chimique dans la nappe : l'ajout de l'oxydant modifie majoritairement les processus de conduction volumique, et plus spécifiquement électrolytique, qu'il serait possible de suivre avec des mesures de tomographie de résistivité électrique notamment.

4.6. Influence d'hydrocarbures non mouillants en phase pure

4.6.1. Méthodologie d'étude des hydrocarbures

Les méthodes de PP ont été largement utilisées afin de décrire l'effet des hydrocarbures. Une revue des études menées en laboratoire sur des hydrocarbures est réalisée dans le Chapitre 3. Il apparaît au vu de l'ensemble des études menées que la réponse des hydrocarbures est complexe. Deux principaux aspects peuvent en être la cause. En premier lieu, la composition de l'huile étudiée est parfois peu connue, surtout dans le cas d'huiles industrielles ou pétrolières complexes. De ce fait il est parfois difficile de prédire le comportement mouillant ou non de cette huile vis-à-vis du grain. En outre, des interactions peuvent exister entre les hydrocarbures et les particules argileuses et modifier les phénomènes de polarisation (King et Olhoeft, 1989).

Dans un premier temps, afin de s'affranchir des phénomènes d'adsorption voire de polymérisation des hydrocarbures qui peuvent apparaître à la surface des minéraux argileux, l'ensemble des mesures est réalisé en milieu sableux, avec le sable Ga39 dont la granulométrie est bien définie. Les polluants utilisés sont des hydrocarbures « simples »¹⁶ et non dégradés, comme la paraffine, le silicone, la colophane. Pour comparaison, une huile industrielle plus complexe a

¹⁶ Les hydrocarbures « simples » sont des composés organiques intervenant dans de nombreux processus industriels de base

également été étudiée. Il est à noter que pour se prémunir de la nocivité des hydrocarbures, les expérimentations se sont déroulées sous hotte aspirante avec des équipements de protection individuelle adéquats.

4.6.2. Matériel et méthodes

4.6.2.1. Hydrocarbures utilisés pour les mesures

Quatre hydrocarbures ont été étudiés : (i) trois avec une composition définie : la colophane, le silicone et la paraffine, et (ii) une huile industrielle complexe prélevée sur un site pollué. La composition chimique de ces hydrocarbures n'a pas été analysée à l'aide de méthode type SARA¹⁷. Aucun laboratoire privé ne réalise ce type d'analyse en France et cette thèse n'a pas donné lieu à un contrat de collaboration avec un laboratoire public métropolitain.

La colophane correspond majoritairement à un mélange d'acides résiniques issus de la résine de pin. Ces acides résiniques comme l'acide abiétique (n°CAS 514-10-3) sont des composés organiques contenant au moins 20 atomes de carbones constituant plusieurs cycles et possédant une ou des terminaisons carboxyles. Ces trois hydrocarbures étudiés sont des produits de laboratoire et n'ont subi aucune dégradation de leurs propriétés chimiques. A température ambiante (20°C), la colophane se trouve sous forme cristallisée et solide. Afin de pouvoir saturer en partie le milieu avec ce composé, il est nécessaire de dissoudre les cristaux dans du dichlorométhane, en limitant au maximum l'utilisation du dichlorométhane. Un poids de 293 g de colophane est dissous dans 146 ml de dichlorométhane, il en résulte un volume final de solution de 410 ml ; la solution finale a une concentration en colophane de 175 g.l⁻¹ de dichlorométhane. Les silicones (n°CAS 90337-93-2) sont des polymères dont le motif récurrent est -Si (R,R)-O- avec R un radical organique. Les paraffines liquides (n°CAS 8002-74-2) sont des alcanes, généralement extraits de la fraction lourde du pétrole brut dont la longueur de la chaîne carbonée est de 8 à 19 atomes de carbone.

L'huile industrielle étudiée est un LNAPL prélevé sur un site industriel. Sa composition est complexe et des indices de dégradation sont visibles sur le site. La composition de cette huile, originellement une huile de moteur, est donc susceptible d'avoir évolué depuis la contamination des eaux et des sols il y a une trentaine d'années.

4.6.2.2. Matériel

L'influence de la présence d'hydrocarbures est étudiée sur un milieu 100 % sableux composé de sable Ga39.

¹⁷ La méthode SARA permet de mesurer les teneurs en saturés, asphaltènes, résines et aromatiques

Les mesures sont effectuées dans un cristallisoir de 20 cm de diamètre et de 6 cm de profondeur (Figure 4-17). Le facteur géométrique a été calculé en mesurant la résistance de l'eau à 1 Hz, et en mesurant en parallèle la conductivité de cette eau. Le facteur géométrique de ce cristallisoir est de 0.34. Les électrodes utilisées pour l'injection et la mesure sont des électrodes impolarisables Petiau (2000). Le test de stabilité des électrodes indique une différence de potentiel entre deux électrodes constante et de l'ordre de 2 mV.

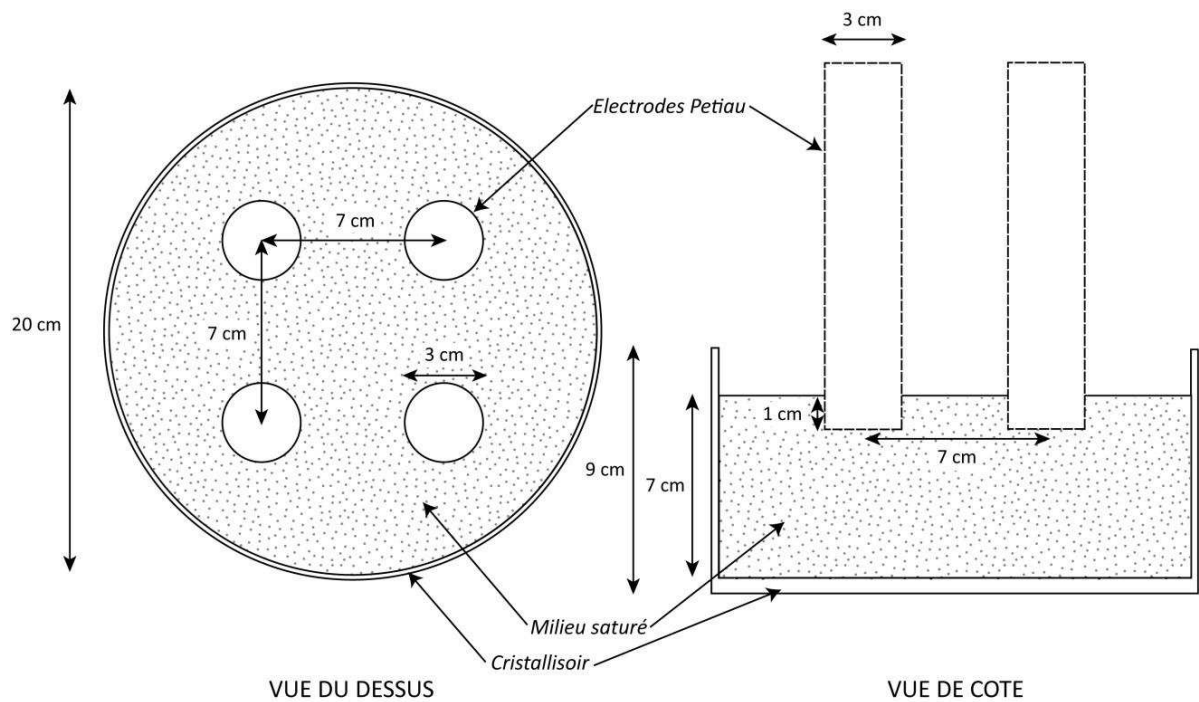


Figure 4-17 : Schéma du dispositif pour les mesures PPS sur les hydrocarbures en laboratoire.

4.6.3. Résultats

Les résultats et interprétations sont présentés en distinguant les hydrocarbures « simples » non dégradés, et l'huile industrielle complexe.

4.6.3.1. Hydrocarbures « simples » non dégradés

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour un milieu sableux avec des teneurs croissantes en hydrocarbures « simples » sont présentés sur les Figure 4-18 à Figure 4-20.

Les spectres de résistivité et conductivité en phase (Figure 4-18 à Figure 4-20a et c) montrent une diminution de la conductivité ou une augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures « simples ». Les valeurs de conductivité en phase passent ainsi de 0.02 S.m^{-1} (soit $50 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour une saturation en eau de 100 % (saturation de

hydrocarbures de 0 %) à des valeurs de $2.4.10^{-3}$, $1.8.10^{-3}$ et $1.8.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ (soient 410, 555 et 560 $\Omega.m$) pour 80 % de saturation en hydrocarbures pour respectivement la colophane, le silicone et la paraffine.

Les spectres de déphasage (Figure 4-18 à Figure 4-20b) montrent une augmentation du déphasage avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures. Il est à noter que les déphasages mesurés sont inférieurs à 1 mrad pour les saturations en hydrocarbures de 0 %, 20 %, voire 40 %. Pour les trois hydrocarbures « simples », un pic de déphasage se marque au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en hydrocarbures. Pour la colophane, ce pic se déplace vers les basses fréquences : le pic se situe à 91 mHz pour une saturation en colophane de 20 % puis à 22 mHz pour une saturation en colophane de 80 %. Pour le silicone, ce pic se déplace de 91 mHz pour une saturation en silicone de 60 % à 45 mHz pour une saturation en silicone de 80 %. Pour la paraffine, le pic se situe à 91 mHz pour une saturation en paraffine de 60 % puis à 45 mHz pour une saturation en paraffine de 80 %.

Aux fréquences inférieures à 1 Hz, les spectres de conductivité en quadrature (Figure 4-18 à Figure 4-20d) montrent une augmentation de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures.

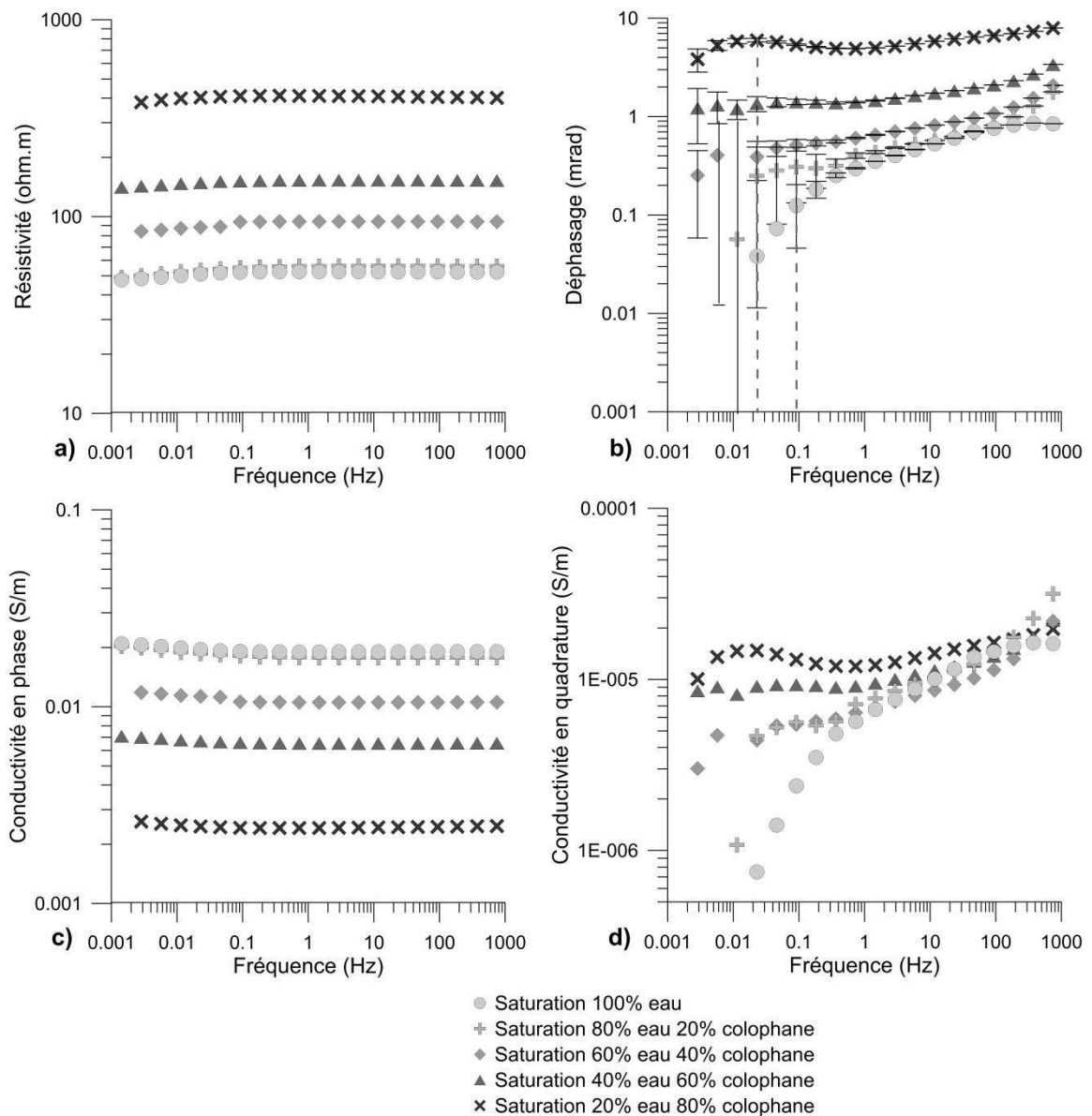


Figure 4-18 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en colophane croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du pic de déphasage.

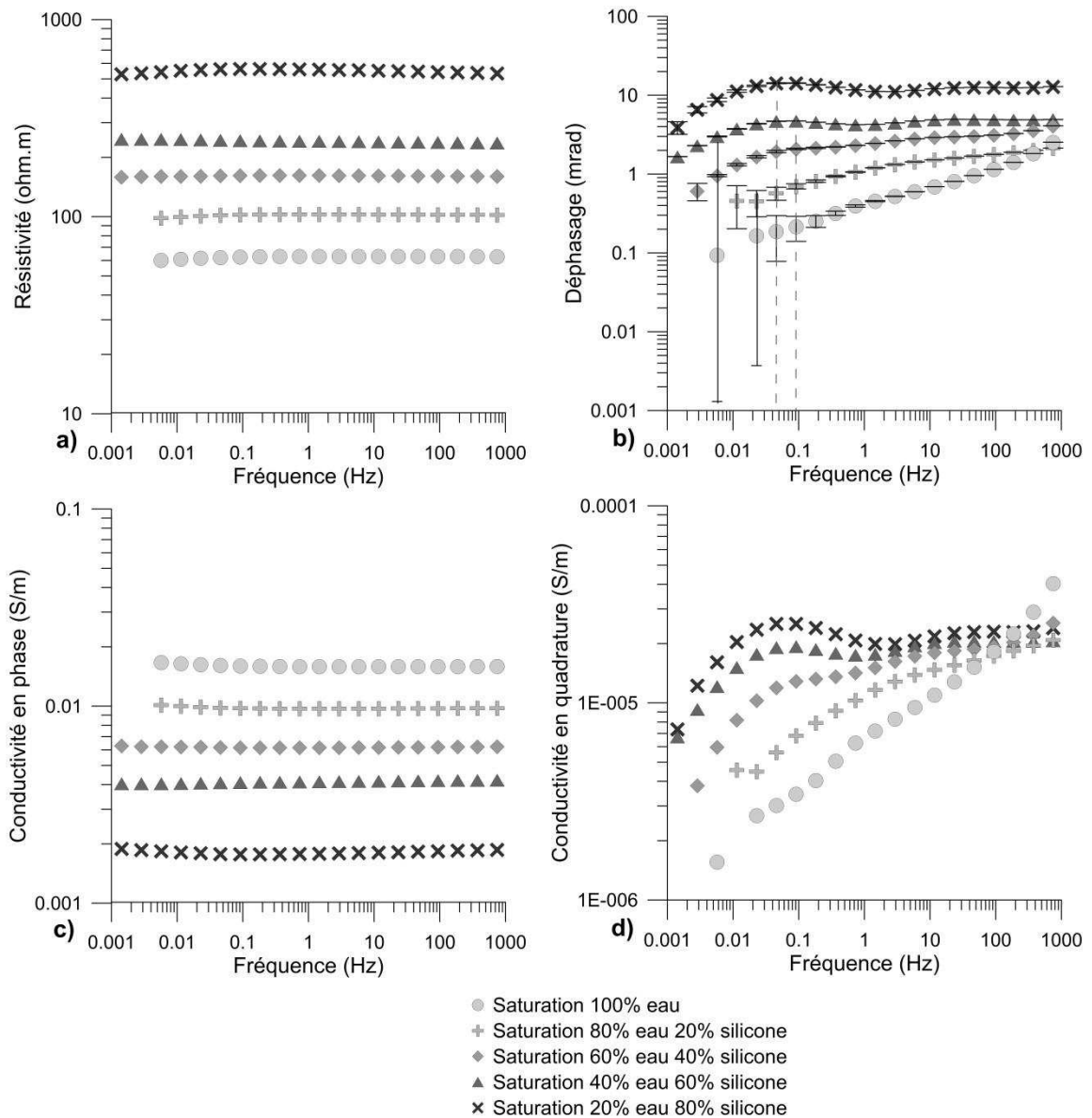


Figure 4-19 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile de silicone croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du pic de déphasage.

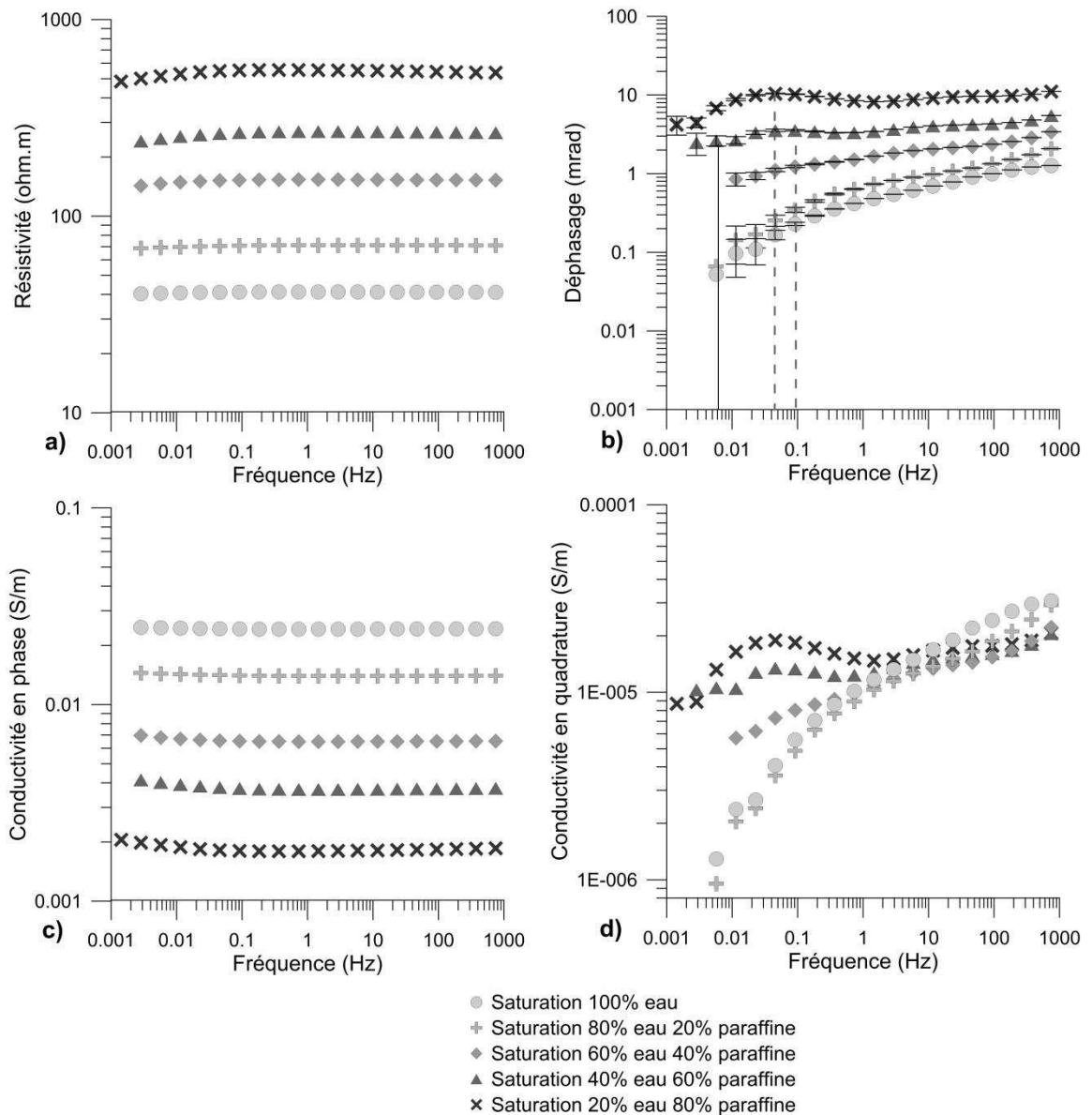


Figure 4-20 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile de paraffine croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05. Le trait pointillé en b) sert à indiquer la fréquence du pic de déphasage.

4.6.3.2. Huile industrielle

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour un milieu sableux avec des teneurs croissantes en huile industrielle sont présentés sur la Figure 4-21.

Les spectres de résistivité et conductivité en phase (Figure 4-21a et c) montrent une diminution de la conductivité en phase avec l'augmentation de la teneur en huile industrielle. Les valeurs de conductivité en phase passent ainsi de 0.02 S.m^{-1} (soit $50 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour une saturation en eau de 100 % (saturation en huile de 0 %) à $1.8.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ (soit $560 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour 80 % de saturation en huile.

Les spectres de déphasage (Figure 4-21b) montrent une augmentation régulière du déphasage avec l'augmentation de la teneur en huile. Par ailleurs aucun pic de déphasage n'est identifiable, quelle que soit la saturation en huile.

Les spectres de conductivité en quadrature (Figure 4-21d) montrent globalement une diminution de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en huile industrielle :

- le spectre de la saturation en eau de 100 % présente un comportement différent par rapport aux spectres des autres saturations. Cependant, il faut noter que pour la saturation en eau de 100 %, les déphasages mesurés sont inférieurs au mrad, limite de sensibilité du SIP Lab II,
- les valeurs de conductivité en quadrature à 1 Hz passent de $12.9.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ pour 20 % de saturation en huile à $2.48.10^{-6} \text{ S. m}^{-1}$ à 80 % de saturation en huile.

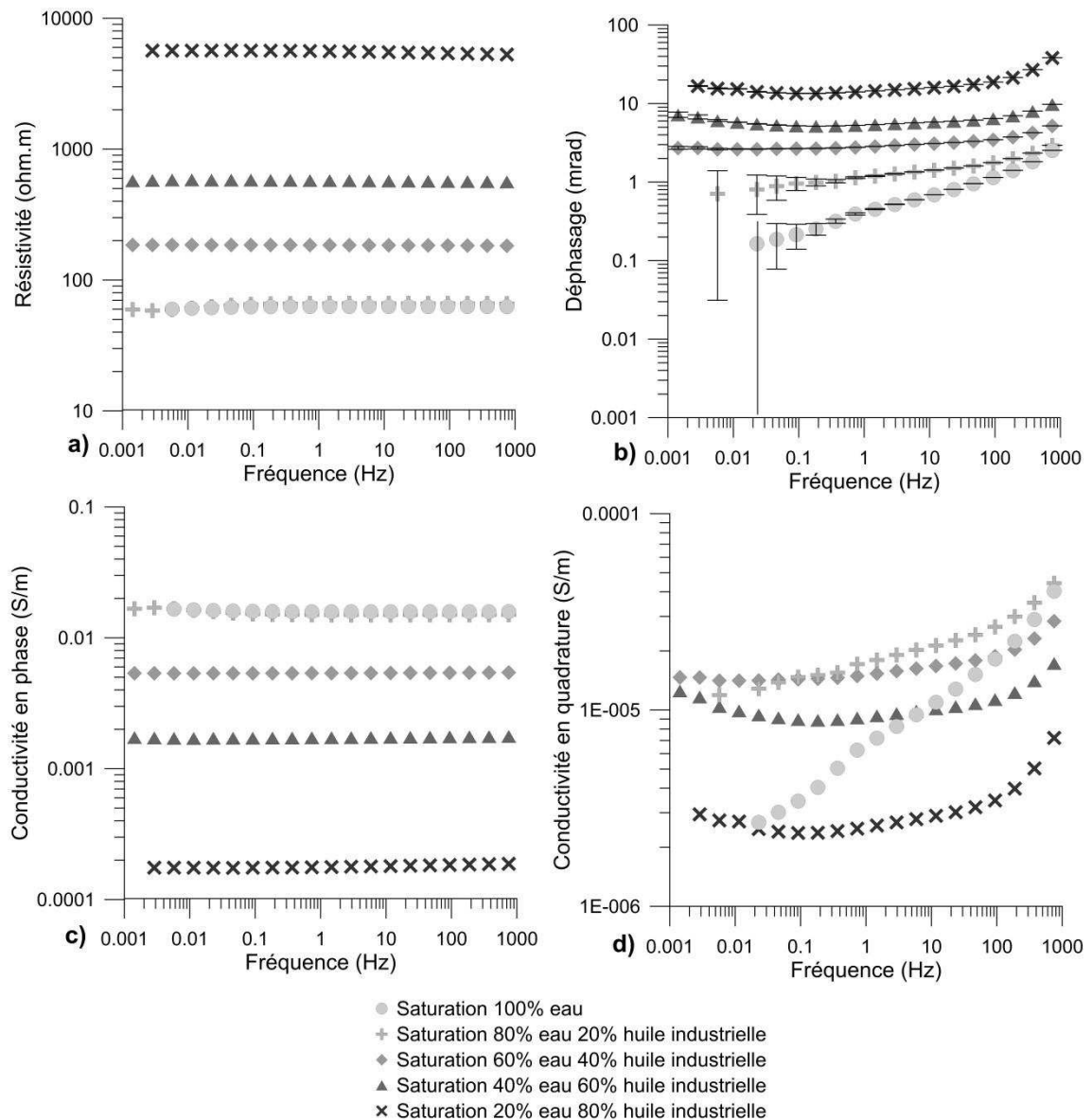


Figure 4-21 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile industrielle croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.05.

4.6.3.3. Lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la saturation en eau

Pour savoir si les conductivités en phase et en quadrature peuvent être reliées à la teneur en hydrocarbures « simples », les données de conductivité ont été extraites à la fréquence de 22 mHz, qui est la fréquence du pic de déphasage pour une teneur en colophane de 80 %, pour chaque teneur en eau. Pour l'huile industrielle, la saturation en eau de 100 % n'a pas été prise en compte dans ces lois en puissance. Les conductivités en phase et en quadrature ont ensuite été représentées en fonction de la teneur en eau (Figure 4-22).

Les conductivités en phase et en quadrature sont reliées empiriquement à la teneur en eau selon des lois en puissance :

$$\sigma' = aS_w^b \quad (4.7)$$

et

$$\sigma'' = cS_w^d \quad (4.8)$$

avec σ' et σ'' les conductivités respectivement en phase et en quadrature à 22 mHz, S_w la teneur en eau (%), a , b , c et d les coefficients et exposants des lois en puissance.

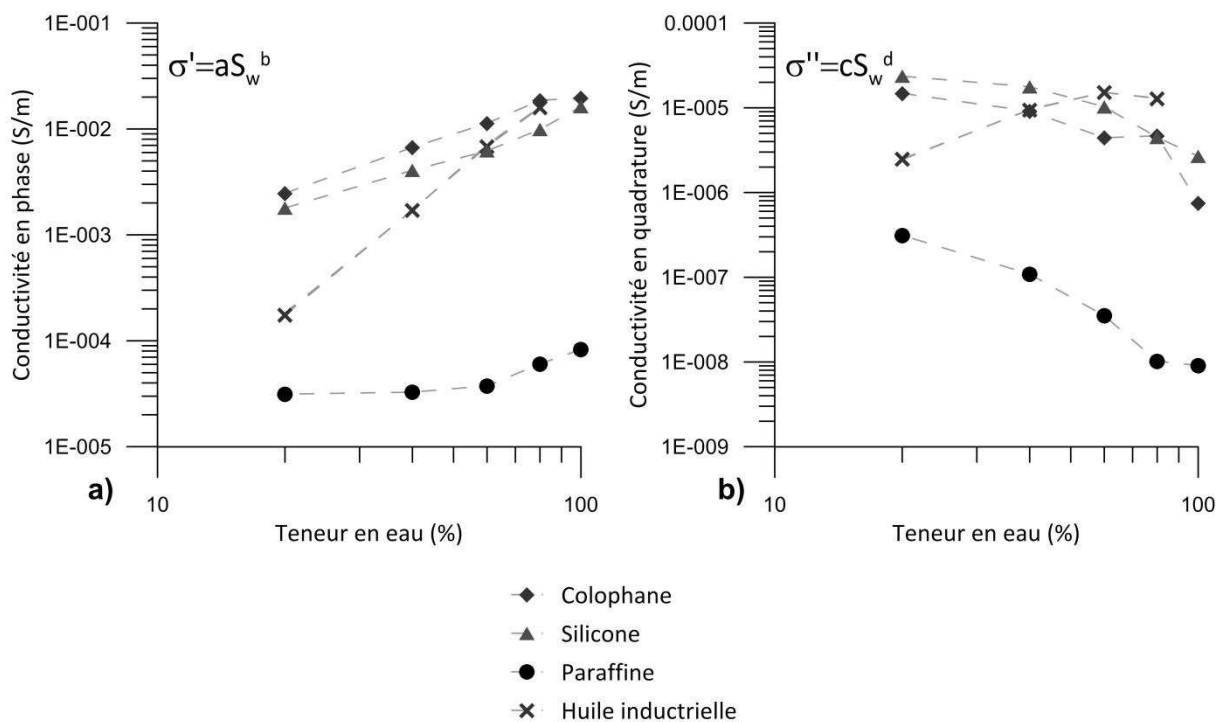


Figure 4-22 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en eau et en hydrocarbures non mouillants. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture.

Les valeurs de ces coefficients et exposants sont données dans le Tableau 4-5, ainsi que les coefficients de corrélation des différentes séries de données. Pour la loi empirique qui concerne la conductivité en phase, les coefficients de corrélation R^2 sont élevés, entre 73.7 et 100 %, ce qui atteste de la pertinence de cette loi empirique. Pour la loi empirique qui concerne la conductivité en quadrature, les coefficients de corrélation R^2 sont légèrement plus faibles, entre 73.3 et 96.2 %.

Les coefficients a sont plus élevés pour les hydrocarbures « simples » non dégradés (de l'ordre de 10^{-5}) que pour l'huile industrielle ($9.79 \cdot 10^{-9}$). Par contre, l'exposant b est plus important

pour le l'huile industrielle (3.27) que pour les hydrocarbures « simples » non dégradés (entre 0.58 et 1.34).

Pour la loi empirique qui concerne la conductivité en quadrature, il est notable que les exposants d , pour les hydrocarbures « simples » non dégradés, sont négatifs, entre -1.34 et -2.35 . L'exposant d pour l'huile industrielle est de 1.28.

Tableau 4-5 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en eau et en hydrocarbures non mouillants.

Hydrocarbures	a	b	R ² (%)	c	d	R ² (%)
Colophane	4.63E-05	1.34	98.8	2.00E-03	-1.54	73.3
Silicone	3.25E-05	1.32	98.3	1.78E-03	-1.34	87.0
Paraffine	4.66E-06	0.58	73.7	4.46E-04	-2.35	96.2
Huile industrielle	9.79E-09	3.27	100	6.39E-08	1.28	87.5

4.6.4. Interprétation

Pour l'ensemble des hydrocarbures non mouillants étudiés, la diminution de la conductivité en phase avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures atteste du caractère intrinsèque résistant de ces hydrocarbures. En effet, plus la teneur en eau conductrice est faible, plus la teneur en hydrocarbures résistants est importante ; il en résulte une diminution de la conductivité volumique. Du point de vue de l'évolution de la conductivité en phase, ces résultats sont similaires à ceux acquis sur des huiles non mouillantes par Schmutz *et al.* (2010).

Dans ce cas d'étude, étant donné l'absence de particules métalliques, l'augmentation ou la diminution de la conductivité surfacique est liée, aux fréquences étudiées 10^{-3} - 10^2 Hz, à la modification des phénomènes de polarisation électrochimiques de la DCE. Les phénomènes de polarisation de la couche de Stern peuvent être modifiés pour plusieurs raisons qui sont liées à la modification des phénomènes de complexation à l'interface fluide-grain : (i) modification de la mobilité des contre-ions (ii) modification de la densité des sites de surface (Schwartz et Furman, 2012). Etant donné que les hydrocarbures utilisés ici sont de nature non mouillante, les phénomènes de complexation de ces hydrocarbures à la surface du grain sont *a priori* minimes.

De plus, les phénomènes de complexation entre les hydrocarbures et les surfaces minérales sont considérés comme négligeables, la modification de la conductivité en quadrature du milieu est liée à une modification des phénomènes aux interfaces huile-eau.

Pour les hydrocarbures « simples » non dégradés, la conductivité en quadrature augmente avec la teneur en hydrocarbures.

Ces résultats sont différents de ceux observés sur une huile pétrolière non mouillante par Schmutz *et al.* (2010) ou sur du cristal violet par Schwartz et Furman (2012) qui avaient noté une diminution de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures. Pour des saturations en eau comprises entre 20 et 80 %, l'huile industrielle suit le même comportement que l'huile non mouillante décrite dans les travaux de Revil *et al.* (2011), c'est-à-dire une diminution de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures.

La présence des hydrocarbures « simples » non dégradés augmenterait la densité des sites de surface. Une hypothèse avancée par Schmutz *et al.* (2012) est que les hydrocarbures « simples » non dégradés développent une DCE à l'interface huile-eau de nature fractale (Fang *et al.*, 2007) susceptible de se polariser.

Par ailleurs, le sable utilisé pour les mesures a une taille moyenne de 107 μm (partie 4.1.4.1.).

Leroy *et al.* (2008) ont relié la fréquence du pic de déphasage à la taille moyenne de grain selon la relation :

$$d = \sqrt{\frac{4D^{DCE}}{f\pi}} \quad (4.9)$$

L'augmentation de la teneur en hydrocarbures « simples » non dégradés provoque le déplacement des pics de déphasage vers les basses fréquences. Par exemple pour la colophane, ce pic se déplace de 91 mHz pour une saturation en colophane de 20 % à 22 mHz pour une saturation en colophane de 80 %. En considérant le coefficient de diffusion du calcium ($D^{\text{Ca}^{2+}}=0.792 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), qui est le cation majoritaire (Tableau 4-1), cela équivaut par exemple à passer d'une taille moyenne de grain de 105 μm pour un milieu saturé par 20 % de colophane à une taille moyenne de grain de 214 μm pour un milieu saturé par 80 % de colophane. Cette tendance est la même pour le silicone et la paraffine (Tableau 4-6).

Tableau 4-6 : Fréquence du pic de déphasage et taille de grain modelisée pour différentes saturations en hydrocarbures « simples ».

Hydrocarbures	Saturation en eau (%)	Saturation en hydrocarbures (%)	Fréquence du pic de déphasage (mHz)	Taille de grain modélisée (µm)
Colophane	80	20	91	105
	20	80	22	214
Silicone	40	60	91	105
	20	80	45	150
Paraffine	40	60	91	105
	20	80	45	150

Ainsi, l'augmentation de teneur en hydrocarbures « simples » équivaldrait à une augmentation de la taille moyenne de grain. En étendant l'augmentation de la taille de grain à l'augmentation de la surface de la DCE, l'utilisation du modèle de Leroy *et al.* (2008) donne lieu à deux hypothèses. La première est que les hydrocarbures « simples » seraient liés au grain et permettraient d'augmenter la taille du complexe grain-hydrocarbures. Cette hypothèse suppose le fait qu'une DCE existe à l'interface hydrocarbures-eau. La deuxième hypothèse, la plus probable au vu de la nature non mouillante supposée des hydrocarbures « simples », est qu'une DCE additionnelle à celle de l'interface eau-grain existe à l'interface huile-eau. Par ailleurs, pour ces hydrocarbures « simples », il est possible que la DCE à l'interface huile-eau soit de nature fractale (Fang *et al.*, 2007).

Pour des teneurs en huile industrielle supérieures à 20 %, la conductivité en quadrature du milieu diminue avec l'augmentation de la teneur en huile.

Il est possible que cette huile ne crée pas de DCE à l'interface huile-eau (Revil *et al.*, 2011, Figure 3-11) ou que la polarisation à l'interface eau-huile soit négligeable par rapport à celle à l'interface minéral-eau. Cette huile ne permettrait donc pas d'augmenter la surface spécifique intervenant dans la polarisation liée à la couche de Stern.

De plus, si une partie des hydrocarbures s'adsorbe sur les surfaces minérales malgré leur caractère globalement non mouillant, les hydrocarbures adsorbés auront notamment une mobilité moindre que celles des contre-ions inorganiques comme le sodium ou le calcium. En effet, les liaisons entre les hydrocarbures et les surfaces minérales sont plus fortes, voire polaires (Margulies *et al.*, 1988). Dans ce cas, la présence d'hydrocarbures dans le milieu tend à diminuer la conductivité en quadrature de celui-ci (Schwartz et Furman, 2012).

L'inhibition d'une partie des phénomènes de polarisation à l'interface minéral-grain et le fait qu'une DCE nulle ou réduite existe à l'interface huile-minéral pourrait expliquer la diminution de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en huile pétrolière.

Les mesures effectuées sur les différentes huiles ont ensuite été confrontées au modèle de Vinegar et Waxman (1984) afin de vérifier si les paramètres de ce modèle permettaient de mettre en évidence des catégories d'hydrocarbures présentant un comportement géoélectrique différent.

4.6.5. Confrontation des résultats au modèle de Vinegar et Waxman (1984)

Le modèle de Vinegar et Waxman (1984), présenté dans le Chapitre 2.3.2.2, a été confronté aux mesures PPS effectuées :

- sur les hydrocarbures « simples » non dégradés, utilisés dans de nombreux processus industriels et dits fortement non mouillants : la colophane, le silicone et la paraffine ;
- sur des huiles industrielles et pétrolières complexes.

L'objectif est de vérifier si toutes les huiles ont le même type de comportement vis-à-vis du modèle de Vinegar et Waxman (1984), et si ce n'est pas le cas, de voir quelles catégories peuvent être faites. Les lois empiriques reliant les conductivités en phase et en quadrature à la saturation en hydrocarbures ont été testées, ainsi que la relation reliant les deux exposants n et p .

Ces relations sont valides dans le cas d'huiles non mouillantes pétrolières et industrielles. Cependant, il s'avère que dans le cas d'hydrocarbures fortement non mouillants, la relation reliant les deux exposants n et p n'est plus valide.

Tandis que les huiles non mouillantes pétrolières et industrielles ne développent pas de surface de polarisation supplémentaire, comme le propose le modèle de Revil *et al.* (2011), le comportement anormal des hydrocarbures fortement non mouillants serait possiblement lié à la nature fractale et polarisable de l'interface eau-huile.

Ces aspects ont été développés dans l'article de Schmutz *et al.* (2012) : « Saturation dependance of the quadrature conductivity of oil-bearing sands » paru dans *Geophysical Research Letter*.

Saturation dependence of the quadrature conductivity of oil-bearing sands

M. Schmutz,¹ A. Blondel,¹ and A. Revil^{2,3}

Received 28 November 2011; revised 30 December 2011; accepted 31 December 2011; published 3 February 2012.

[1] We have investigated the complex conductivity of oil-bearing sands with six distinct oil types including sunflower oil, silicone oil, gum rosin, paraffin, engine oil, and an industrial oil of complex composition. In all these experiments, the oil was the non-wetting phase. The in-phase (real) conductivity follows a power law relationship with the saturation (also known as the second Archie's law) but with a saturation exponent n ranging from 1.1 to 3.1. In most experiments, the quadrature conductivity follows also a power law relationship with the water saturation but with a power law exponent p can be either positive or negative. For some samples, the quadrature conductivity first increases with saturation and then decreases indicating that two processes compete in controlling the quadrature conductivity. One is related to the insulating nature of the oil phase and a second could be associated with the surface area of the oil / water interface. The quadrature conductivity seems to be influenced not only by the value of the saturation exponent n (according to the Vinegar and Waxman model, $p = n - 1$), but also by the surface area between the oil phase and the water phase especially for very water-repellent oil having a fractal oil–water interface. **Citation:** Schmutz, M., A. Blondel, and A. Revil (2012), Saturation dependence of the quadrature conductivity of oil-bearing sands, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L03402, doi:10.1029/2011GL050474.

1. Introduction

[2] Oil spills in the environment have become recently a research subject of high interest. Recent disasters like the Deepwater Horizon accident in the Gulf of Mexico, the oil spill from a ruptured pipeline in Yellowstone River or the oil spill offshore Brazil are reminders of the environmental threat posed by hydrocarbon contamination in the environment. This problem has been broadly recognized and has been the subject of recent international conferences (e.g., the International Oil Conference, <http://www.iosc.org/>). There is therefore a growing interest in environmental geophysics in characterizing oil spills using geoelectrical techniques, because they are non-intrusive, cheap, and may provide time-lapse contamination distribution.

[3] The use of geophysical (non-intrusive methods) to image the contamination of groundwater and soils due to the infiltration of hydrocarbon is therefore an issue of great

interest for public health. Induced polarization (IP) is a very efficient method that can be used to provide time-lapse tomogram of the complex electrical conductivity of the subsurface because of the characteristic IP signature of hydrocarbons depending on the amount of polar components and their wettability with respect to the solid phase [Olhoeft, 1986; Towle *et al.*, 1986; Vanhala *et al.*, 1992; Börner *et al.*, 1993; Vanhala, 1997; Slater and Lesmes, 2002; Sogade *et al.*, 2006; Schmutz *et al.*, 2010; Revil *et al.*, 2011]. In frequency-domain or induced-polarization (SIP), the in-phase (real) conductivity contribution to the complex conductivity is associated with the transport of electrical charges and the quadrature (imaginary) conductivity represents the reversible storage of electrical charges [Vinegar and Waxman, 1984]. Quantitative measurements of the induced polarization response of oil-bearing porous materials are scarce. There is only one model, developed by Vinegar and Waxman [1984], predicting the saturation dependence of the quadrature conductivity.

[4] In order to understand the mechanisms influencing the complex conductivity response of oil bearing sands, we performed a set of measurements including four strongly water-repellent pure oils and four mixed oils. The present work complements, therefore, the recent works by Schmutz *et al.* [2010] and Revil *et al.* [2011] who investigated the case of the saturation of a wetting and non-wetting oil, respectively.

2. Material and Methods

[5] The complex conductivity measurements reported below have been performed with two impedance meters. The first one is the SIP-Lab II equipment developed by Radic Research (<http://www.radic-research.homepage.t-online.de/default.html>). This apparatus works in the frequency range 1 mHz to 12 kHz. We used 24 frequencies covering uniformly the log of this frequency range to keep the duration of a cycle of measurement short enough (120 minutes). The characteristics of these apparatus including their accuracy (1 mrad) and reliability has been described by Leroy *et al.* [2008] and Vaudelet *et al.* [2011]. Some experiments have been also performed with the ZEL-SIP04 impedance meter [Zimmermann *et al.*, 2008]. Tests for the accuracy (~ 0.1 mrad below 10 Hertz) of the ZEL-SIP04 impedance meter are given in the works by Jougnot *et al.* [2010] and by Revil and Skold [2011]. This apparatus works in the frequency range 1 mHz – 45 kHz. We used 25 frequencies covering uniformly the log of this frequency range to keep the duration of a cycle of measurement short enough (90 minutes). We have already checked in the work by Leroy *et al.* [2008] that the measurements obtained with these two impedance meters agree with each other.

¹Institut EGID, Université Bordeaux 3, Pessac, France.

²Department of Geophysics, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA.

³ISTerre, CNRS, UMR CNRS 5275, Université de Savoie, Le Bourget du Lac, France.

Table 1. High Frequency Dielectric Constant ϵ_r (–) for the Various Oils Used in the Present Study and Values of the Measured Exponents n and p

Oil Type	ϵ_r (–)	n (–)	p (–)
Sunflower oil	2.9	1.08	–1.11
Silicone	2.2	1.50	–1.23
Gum rosin	2.1	1.38	–0.71
Paraffin	2.1	1.58	–1.09
Engine oil	2.2	1.86	(–) ^a
Industrial oil	2.1	3.13	1.97
Oil from oil reservoir	–	2.14	1.26

^aThe data do not follow a power law relationship.

[6] All the measurements were performed with four Petiau-type (Pb/PbCl₂) electrodes that are non-polarizable and suitable for this type of measurements as tested by *Revil et al.* [2011]. Contact resistance between the electrodes and the material were minimized by the use of a conductive membrane made of a piece of silk ($1.9 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) covering the electrode and with a mesh of $50 \mu\text{m}$. We prepared a mixture of bentonite and salty water in order to obtain a paste, which was inserted between the membrane and the bottom of the electrode (a volume of $3.53 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ was used for each electrode). The complex resistivity is the inverse of the complex conductivity σ^* : $\rho^* = 1/\sigma^*$. The complex resistivity ρ^* is related to the measured complex impedance Z^* by a geometrical factor K (in m):

$$\rho^*(\omega) = KZ^*(\omega) = \frac{U}{I}K = |Z^*(\omega)|e^{j\varphi(\omega)}. \quad (1)$$

where U is the measured voltage difference between two electrodes M and N (the potential electrodes), I the magnitude of the imposed current between two (current) electrodes A and B, and $|Z^*(\omega)|$ and $\varphi(\omega)$ are the amplitude and the phase of the complex impedance, respectively. All experiments were done with similar tanks (geometry, material quantity), same temperature ($21 \pm 2^\circ\text{C}$), and the same methodology to prepare the oil/water/sand mixtures (see *Schmutz et al.* [2010] for details on preparing the mixtures and the computation of the geometrical factor K). We performed also the following test to estimate the quality of the measurements: For the sample saturated by the silicone oil at a water saturation of 60%, we performed measurements with different current intensities (from 1.5 to 150 mA). The measured impedance was found to be independent on the current itself.

[7] Two sets of experiments were performed with two different sands and pore waters. The experiments labeled “A” below were performed using two oils from petroleum reservoirs [*Schmutz et al.*, 2010]. The experiments labeled “B” below were performed with four strongly-water repellent oils and one oil from an oil spill. The difference between experiments #A and #B concerns also the water mineralization and sand types. In Experiments #A, we used a clean sand with mean grain diameter of $200 \pm 10 \mu\text{m}$ with a porosity in the range 0.38–0.41 (Uminin sand [see *Schmutz et al.*, 2010]). In Experiments #B, the sand has a mean grain of $100 \pm 10 \mu\text{m}$ (Fontainebleau sand type Ga39, 98% silica well-sorted and well-rounded grains) with a porosity equal to 0.40. The conductivity of the tap water used in Experiments #A is comprised between $1.20 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ and $1.70 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ at 25°C while the conductivity of experiments #B is $(3.90 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ at 20°C .

Such a small difference in the pore water conductivities does not impact the SIP response a lot [see *Revil and Skold*, 2011] and the effect of the grain diameter does not influence the saturation dependence of the complex conductivity as along as surface conductivity can be neglected in the in-phase conductivity [*Revil and Florsch*, 2010]. Therefore, the effects of salinity and grain size does not influence the saturation exponents.

[8] All the oils used below are light oils (mass density in the range 800 to 960 kg m^{-3}). The four strongly water-repellent oils include (i) rosin (turpentine) oil (Acros Organics code, Ref. 41917/5000, prepared from extracts tapped from living pine trees), (ii) liquid paraffin (mineral oil, mixture of heavy alkanes, insoluble in water, manufactured by Fisher Chemicals, Ref. P/0360/17, 830 to 860 kg m^{-3}), (iii) a silicone oil (polymerized siloxanes formed of alternating silicon-oxygen atoms...Si-O-Si-O-Si..., Atlantic Labo, Ref. PCSI00251000, density 960 kg m^{-3}), and (iv) sunflower oil (non-volatile triglyceride ester, manufactured by Casino, 11% weight of saturated fatty acids, 26% weight of monounsaturated fatty acids, 63% weight of polyunsaturated fatty acids). These four oils are strongly water-repellent. In addition, we used four complex oils: (v) an oil from a natural oil spill, (vi) an engine oil (from Midas), and two oils from two petroleum reservoirs (described by *Schmutz et al.* [2010] and *Revil et al.* [2011]). The dielectric constant of the different oils (reported in Table 1) have been measured at 1 GHz with a HMS9000 sensor (<ftp://sdec-france.com/hms9000.pdf>). The dielectric constants of all these oils is very low and this indicates a lack of polar components. This implies that these oils are non-wetting for the solid phase.

3. Experimental Results

[9] A total of 80 induced polarization spectra were performed with these 8 oils. All the spectra are shown in the auxiliary material.¹ Measurements were done at five different saturations: $S_w = 1$ (fully saturated with water), $S_w = 0.80$, $S_w = 0.60$, $S_w = 0.40$, and $S_w = 0.20$. In the case of the pore space fully saturated by oil ($S_w = 0$), it was impossible to inject the current in the sand/oil mixture because of its very high resistivity (typically 10^9 Ohm m). The saturation is estimated from the mass of each component added to the mixture [*Schmutz et al.*, 2010]. The results obtained for each type of oil are described in details in the auxiliary material and we only focus below on the characteristic behavior. All the data for each oil are shown the same way: (i) at each saturation, we plot the conductivity as a function of the frequency, (ii) we do the same for the quadrature conductivity, (iii) the conductivity is shown as a function of the water saturation at the peak frequency (frequency at which the magnitude of the phase shows a maximum), and (iv) the quadrature conductivity is shown as a function of the relative water saturation at the peak frequency. The saturation exponents n and p for the in-phase (real) and quadrature (imaginary) conductivities are defined by two power law relationships,

$$\sigma'(S_w) = \sigma'_S S_w^n. \quad (2)$$

$$\sigma''(S_w) = \sigma''_S S_w^p. \quad (3)$$

¹Auxiliary materials are available in the HTML. doi:10.1029/2011GL050474.

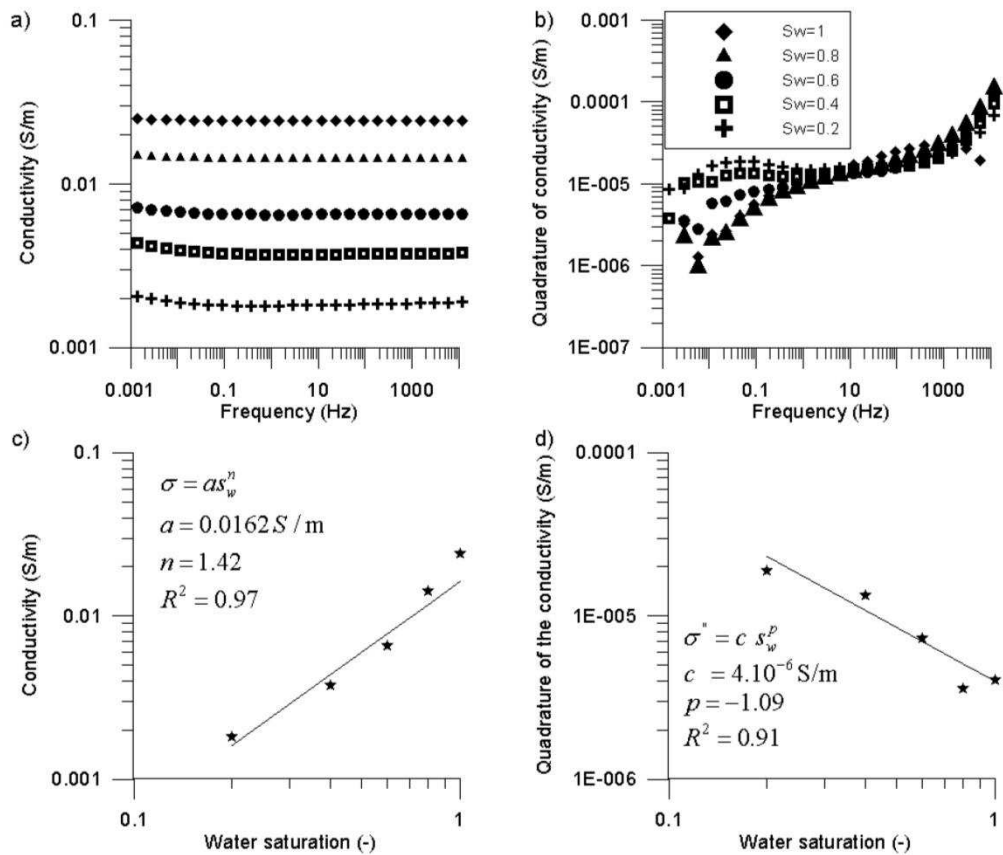


Figure 1. SIP Data with paraffin (Experiment type #B). (a) Conductivity vs. frequency spectra at five saturations ($S_w = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$). (b) Quadrature conductivity vs. frequency for the same five saturations. (c) Resistivity vs. water saturation near the peak frequency of the quadrature conductivity. A fit of the data with equation (2) provides the value of the saturation exponent n . (d) Same for the quadrature conductivity. A fit of the data with equation (3) provides the value of the exponent p .

where σ'_s and σ''_s represent the values of the in-phase and quadrature conductivities for water-saturated conditions ($S_w = 1$). Equation (2), the second Archie's law, is valid only in absence of surface conductivity and $n > 1$ according to the Joule dissipation theorem applied to the conductive phase). Equation (3) has been proposed by *Vinegar and Waxman* [1984] with the additional relationship between the two exponents $p = n - 1$. As $n > 1$, we have $p > 0$. There are therefore three fundamental questions we want to answer: (1) is the value of n representative of the oil used in the experiment and what can be the range of values for n ? (2) Same question for the exponent p ? (3) Is the relationship $p = n - 1$ always valid?

[10] The spectra for paraffin and a non-wetting oil from an oil reservoir are shown in Figures 1 and 2, respectively. The quadrature conductivity is showing a low-frequency polarization that is pretty sensitive to the oil saturation and the start of a high-frequency polarization above 100 Hz. Typically the low-frequency polarization is associated with the electrical double layer while the high frequency contribution is associated with the Maxwell-Wagner polarization [e.g., *Revil and Florsch*, 2010]. Because the high-frequency polarization is difficult to see in the field due to inductive and capacitive coupling effects, we focus our discussion only to

the low-frequency polarization in the following. The paraffin SIP data shown in Figure 1 are very similar to the silicone, sunflower and rosin oils described in the auxiliary material (note that all these four oils are extremely water-repellent). The in-phase conductivity data (Figure 1a) leads to $n = 1.58$ with equation (2) ($R^2 = 0.95$) (Figure 1c). The quadrature conductivities data peak in the frequency range 20–30 mHz. At this relaxation frequency, the quadrature conductivity data can be fitted with equation (3) with $p = -1.09$ ($R^2 = 0.91$). For these four basic oils, similar behaviors are observed (Table 1). The conductivity trends are comparable but the n exponent covers a broader range of values from 1.08 (sunflower) to 1.58 (paraffin). According to *Toumelin and Torres-Verdin* [2005], small values of n are characteristic of a thick water film surrounding the sand grains. The p -exponent ranges from -0.71 (gum rosin) to -1.23 (silicone) and does not obey to $p = n - 1$.

[11] The second group of oils is composed of "mixed" oils. The non-wetting natural oil of Figure 2 behaves differently from the pure strongly water-repellent oils shown in Figure 1. The n exponent equal to 2.14 and the p exponent is equal to 1.25. This is true for all the complex oils investigated in our study: the n exponent is higher than for

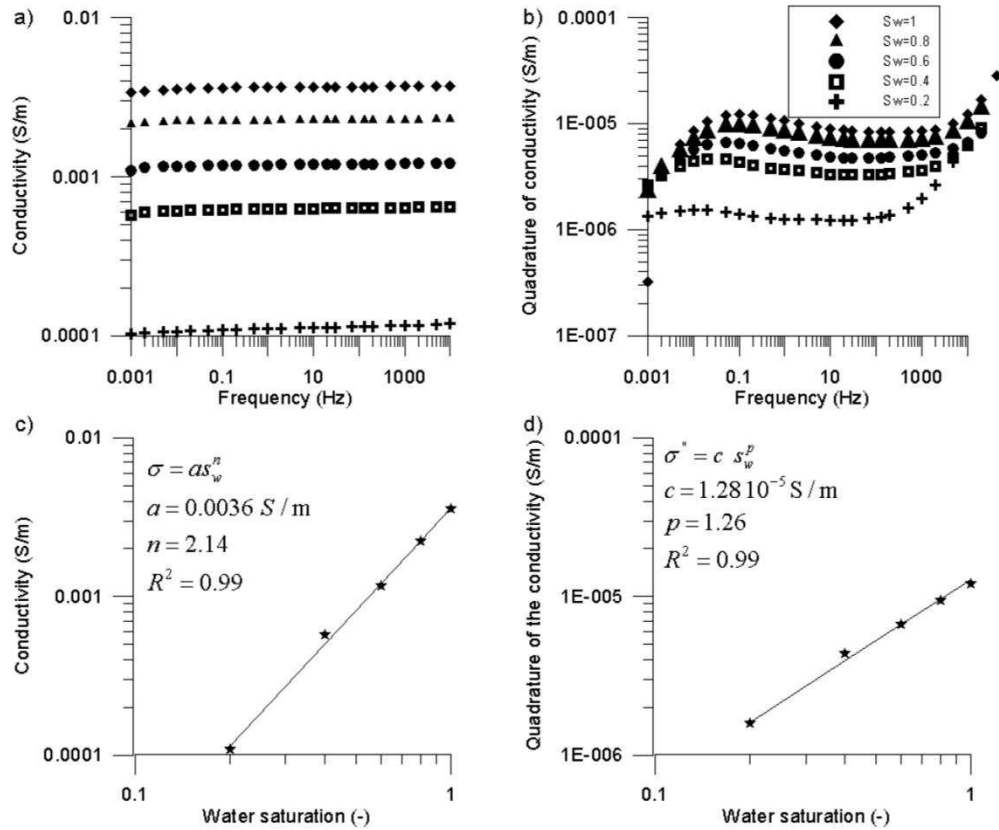


Figure 2. Same as Figure 1 for a non-wetting oil from a petroleum reservoir (Experiment type #A).

the strongly water-repellent oils (from 1.86 for the engine oil to 3.13 for the industrial oil).

[12] In Table 2, we report additional measurements from the literature for both the n and p exponents. All these data

are plotted together in Figure 3. We see that all the complex oils plotted more or less well according to $p = n - 1$ proposed by *Vinegar and Waxman* [1984] and due to the insulating nature of the oil (the best linear fit yields $p = -0.27 +$

Table 2. Prediction of the Measured Exponent p for the Quadrature Conductivity as a Function of the Saturation Exponent n in the In-Phase Conductivity From Various Literature Data

Sample	Type	Non-wetting Fluid	n (Measured) (-)	p (Predicted) (-)	p (Measured) (-)
55-60	Sand ^a	Air	1.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1
A and B	Sand ^b	oil	2.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.3 ± 0.1
V104	Clayey sand ^c	crude oil	2.17 ± 0.05	1.17 ± 0.05	1.18 ± 0.05
V106	Clayey sand ^c	crude oil	2.43 ± 0.05	1.43 ± 0.05	1.28 ± 0.05
V110	Clayey sand ^c	Soltrol	2.11 ± 0.05	1.11 ± 0.05	1.27 ± 0.05
V112	Clayey sand ^c	Soltrol	1.63 ± 0.05	0.63 ± 0.05	0.78 ± 0.05
1883	Clayey sand ^c	Soltrol	1.81 ± 0.05	0.81 ± 0.05	1.20 ± 0.05
3371	Clayey sand ^c	Soltrol	2.40 ± 0.05	1.40 ± 0.05	1.17 ± 0.05
3372C	Clayey sand ^c	Soltrol	2.35 ± 0.05	1.35 ± 0.05	1.16 ± 0.05
3374	Clayey sand ^c	Soltrol	1.79 ± 0.05	0.79 ± 0.05	0.93 ± 0.05
3307C	Clayey sand ^c	Soltrol	1.89 ± 0.05	0.89 ± 0.05	1.03 ± 0.05
5P-3A	Sand ^d	Heavy oil	1.69 ± 0.07	0.69 ± 0.07	0.49 ± 0.05
Sample A	Fine sand ^e	Air	1.01 ± 0.11	0.01 ± 0.07	0.41 ± 0.07
Sample B	Sand ^e	Air	1.00 ± 0.04	0.00 ± 0.05	0.42 ± 0.05
Sample C	Coarse sand ^c	Air	1.28 ± 0.09	0.28 ± 0.06	0.61 ± 0.06
Sample I	Sand ^f	Air	1.38 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.61 ± 0.01

^aUnconsolidated sediments from the Olathe study site [from *Slater and Glaser*, 2003].

^bUnconsolidated sand [from *Schmutz et al.*, 2010].

^cClayey sands [from *Vinegar and Waxman*, 1984].

^dTar sands.

^e*Ulrich and Slater* [2004].

^fSand [*Abdel Aal et al.*, 2006].

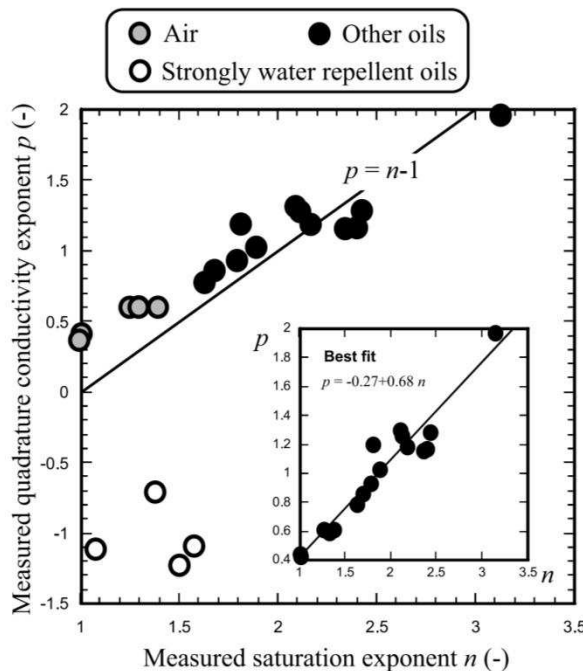


Figure 3. Comparison between the two power law exponents n and p for the in-phase and quadrature conductivity, respectively. The trend $p = n - 1$ is that predicted by the model developed by Vinegar and Waxman [1984] with $n > 1.6$ and $p > 0$. Strongly water repellent oils are characterized by low values of n (< 1.6) and p clustered in the range -0.7 and -1.3 . Insert: best fit of the data with the exception of the very water repellent oils ($R = 0.96$).

$0.68 n$, $R = 0.96$, see Figure 3). The strongly water-repellent pure oils cluster together with lower values of the exponent n and negative values of the exponent p . The negative apparent value of p can be explained as follow: strongly water-repellent oils form usually a fractal interface with water [Fang et al., 2007]. This implies in turn a high increase of the surface area of the oil water interface in presence of these oils. On the other side, we know that the quadrature conductivity is proportional to the surface area [Slater and Lesmes, 2002]. Therefore, it may be possible that the observed increase of the quadrature conductivity with the oil saturation may be the result of a very high surface area in presence of strongly water-repellent oils.

4. Concluding Statements

[13] The following conclusions have been reached:

[14] 1. The relationship $p = n - 1$ between the saturation exponent n and the p -exponent for the quadrature conductivity works for complex non-wetting oils (motor oil, industrial oil, oils from oil reservoirs) and $n > 1.6$ for complex oils-contaminated sands.

[15] 2. The relationship $p = n - 1$ is however not universal. For the four strongly water-repellent pure oils investigated in this study (sunflower oil, silicone oil, gum rosin, paraffin), the value of the exponent n is lower than for the complex oils ($n < 1.6$ for the strongly water-repellent pure

oils). The exponent p is negative and not correlated to n by $p = n - 1$. This anomalous behavior may be related to the fractal nature of the oil water interface in this case.

[16] Monitoring non-intrusively the distribution of oil spills in the environment is possible with induced polarization if the signature of oil is well-understood. The present work shows that this is presently not the case. The development of better mechanistic models is therefore needed and could be combined with newly developed time-lapse induced polarization algorithm [e.g., Karaoulis et al., 2011] to image the evolution of oil spills and the efficiency of (bio) remediation.

[17] **Acknowledgments.** MS thank ANRT (CIFRE grant), Aquitaine Region, and TERE0 for financial support. AR thanks Chevron for financial support. We thank the Editor, Paolo D'Odorico, and two anonymous referees for their very useful comments.

[18] The Editor thanks the anonymous reviewers for their assistance in evaluating this paper.

References

- Abdel Aal, G. Z., L. D. Slater, and E. A. Atekwana (2006), Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation, *Geophysics*, *71*(2), H13–H24, doi:10.1190/1.2187760.
- Börner, F., M. Gruhne, and J. Schön (1993), Contamination indications derived from electrical properties in the low frequency range, *Geophys. Prospect.*, *41*, 83–98, doi:10.1111/j.1365-2478.1993.tb00566.x.
- Fang, W., H. Mayama, and K. Tsujii (2007), Spontaneous formation of fractal structures on triglyceride surfaces with reference to their super water-repellent properties, *J. Phys. Chem. B*, *111*(3), 564–571, doi:10.1021/jp065589o.
- Jougnot, D., A. Ghorbani, A. Revil, P. Leroy, and P. Cosenza (2010), Spectral induced polarization of partially saturated clay-rocks: A mechanistic approach, *Geophys. J. Int.*, *180*, 210–224, doi:10.1111/j.1365-246X.2009.04426.x.
- Karaoulis, M., A. Revil, D. D. Werkema, B. Minsley, W. F. Woodruff, and A. Kemna (2011), Time-lapse 3D inversion of complex conductivity data using an active time constrained (ATC) approach, *Geophys. J. Int.*, *187*, 237–251, doi:10.1111/j.1365-246X.2011.05156.x.
- Leroy, P., A. Revil, A. Kemna, P. Cosenza, and A. Gorbani (2008), Spectral induced polarization of water-saturated packs of glass beads, *J. Colloid Interface Sci.*, *321*(1), 103–117, doi:10.1016/j.jcis.2007.12.031.
- Olhoeft, G. R. (1986), Direct detection of hydrocarbon and organic chemicals with ground-penetrating radar and complex resistivity, in *Proceedings of the NWVA/API Conference on Petroleum, Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration*, pp. 284–305, Natl. Water Well Assoc., Worthington, Ohio.
- Revil, A., and N. Florsch (2010), Determination of permeability from spectral induced polarization data in granular media, *Geophys. J. Int.*, *181*, 1480–1498, doi:10.1111/j.1365-246X.2010.04573.x.
- Revil, A., and M. Skold (2011), Salinity dependence of spectral induced polarization in sands and sandstones, *Geophys. J. Int.*, *187*, 813–824, doi:10.1111/j.1365-246X.2011.05181.x.
- Revil, A., M. Schmutz, and M. L. Batzle (2011), Influence of oil wettability upon spectral induced polarization of oil-bearing sands, *Geophysics*, *76*(5), A31–A36, doi:10.1190/geo2011-0006.1.
- Schmutz, M., A. Revil, P. Vaudelet, M. Batzle, P. Femenia Viñao, and D. Werkema (2010), Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil bearing sands, *Geophys. J. Int.*, *183*, 211–224, doi:10.1111/j.1365-246X.2010.04751.x.
- Slater, L., and D. Glaser (2003), Controls on induced polarization in sandy unconsolidated sediments and application to aquifer characterization, *Geophysics*, *68*(5), 1547–1558, doi:10.1190/1.1620628.
- Slater, L., and D. Lesmes (2002), IP interpretation in environmental investigations, *Geophysics*, *67*(1), 77–88, doi:10.1190/1.1451353.
- Sogade, A. J., F. Scira-Scappuzzo, Y. Vichabian, W. Shi, W. Rodi, D. P. Lesmes, and F. D. Morgan (2006), Induced polarization detection and mapping of contaminant plumes, *Geophysics*, *71*(3), B75–B84.
- Toumelin, E., and C. Torres-Verdin (2005), Influence of oil saturation and wettability on rock resistivity measurements: A uniform pore scale approach, paper presented at 46th Annual Logging Symposium, Soc. of Petrophys. and Well Log Anal., New Orleans, La., 26–29 June.
- Towle, J. N., R. G. Anderson, W. H. Pelton, G. R. Olhoeft, and D. Labrecque (1986), Direct detection of hydrocarbon contaminants using the induced polarization method, *Geophysics*, *51*(2), 446.

- Ulrich, C., and L. D. Slater (2004), Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands, *Geophysics*, 69(3), 762–771, doi:10.1190/1.1759462.
- Vanhala, H. (1997), Mapping oil-contaminated sand and till with the spectral induced polarization (SIP) method, *Geophys. Prospect.*, 45, 303–326, doi:10.1046/j.1365-2478.1997.00338.x.
- Vanhala, H., H. Soininen, and I. Kukkonen (1992), Detecting organic chemical contaminants by spectral-induced polarization method in glacial till environment, *Geophysics*, 57, 1014, doi:10.1190/1.1443312.
- Vaudelet, P., A. Revil, M. Schmutz, M. Franceschi, and P. Bégassat (2011), Induced polarization signature of the presence of copper in saturated sands, *Water Resour. Res.*, 47, W02526, doi:10.1029/2010WR009310.
- Vinegar, H. J., and M. H. Waxman (1984), Induced polarization of shaly sands, *Geophysics*, 49, 1267, doi:10.1190/1.1441755.
- Zimmermann, E., A. Kemna, J. Berwix, W. Glaas, H. M. Münch, and J. A. Huisman (2008), A high-accuracy impedance spectrometer for measuring sediments with low polarizability, *Meas. Sci. Technol.*, 19, 105603, doi:10.1088/0957-0233/19/10/105603.

A. Blondel and M. Schmutz, Institut EGID, Université Bordeaux 3, 1 allée Daguin, F-33607 Pessac CEDEX, France.

A. Revil, Department of Geophysics, Colorado School of Mines, 1500 Illinois St., Golden, CO 80401, USA. (arevil@mines.edu)

4.6.6. Conclusion sur l'influence d'hydrocarbures non mouillants en phase pure

En résumé, l'influence de pollutions hydrocarbonées en phase pure a été étudiée en considérant différents teneurs en hydrocarbures non mouillants de différentes compositions. A des teneurs supérieures à 20 %, les hydrocarbures « simples » non dégradés et l'huile industrielle :

- diminuent la conductivité volumique du milieu, en relation avec leur nature intrinsèque résistante. De ce fait ces huiles suivent la loi empirique de Vinegar et Waxman (1984) qui relie la saturation en eau à la conductivité en phase ;

- les hydrocarbures « simples » non dégradés augmentent la conductivité en quadrature du milieu. Le processus supplémentaire provient potentiellement de la création d'une DCE à l'interface huile-eau (Schmutz *et al.*, 2012). Ces hydrocarbures suivent la loi empirique de Vinegar et Waxman (1984) qui relie la saturation en eau à la conductivité en quadrature. Cependant, la relation additionnelle qui relie les exposants des lois en puissance p et n ne se vérifie pas dans le cas des hydrocarbures « simples » non dégradés ;

- l'huile industrielle diminue la conductivité en quadrature du milieu, cette huile (i) ne créant pas de DCE supplémentaire à l'interface huile-eau (Revil *et al.*, 2011) ou une DCE à l'interface huile-eau négligeable par rapport à la DCE minéral-eau, et (ii) diminuant potentiellement les interactions entre les surfaces minérales et le fluide (Schwartz et Furman, 2012).

4.7. Influence d'une huile pétrolière à deux stades de dégradation

Une huile pétrolière a été prélevée sur un site massivement pollué aux hydrocarbures. Des investigations géophysiques ont également été réalisées *in situ* sur ce site et seront présentées dans le Chapitre 5.

4.7.1. Matériel et méthodes

L'huile pétrolière étudiée a été prélevée à deux stades de dégradation : (i) une huile non dégradée, « huile F », prélevée en sortie d'un dispositif d'écémage de la phase flottante, et (ii) une huile partiellement dégradée, « huile B », prélevée sur le dessus de la cuve de stockage des huiles où des colonies bactériennes se développent. Des échantillons de ces huiles ont été envoyés à la Colorado School of Mines (Colorado, Etats-Unis) au Center for Rock Abuse pour une analyse SARA il y a quelques mois. Cependant aucun résultat d'analyse ne nous est encore parvenu.

De la même façon que pour l'étude de l'influence des hydrocarbures non mouillants, l'ensemble des mesures est réalisé en milieu sableux, avec le sable Ga39 dont la granulométrie est bien définie afin de s'affranchir des phénomènes d'adsorption qui peuvent apparaître à la surface des minéraux argileux. Afin d'assurer la meilleure homogénéité de l'huile que possible, les flacons ont été secoués avant chaque utilisation.

Les mesures sont réalisées en milieu saturé avec des teneurs en huile croissantes, de 0 % (soit une saturation en eau totale), 20 %, 40 %, 60 % et 80 % pour l'huile F et de 0 %, 20 %, 40 % et 60 % pour l'huile B.

4.7.2. Résultats

4.7.2.1. Résultats PPT et PPS sur l'huile F non dégradée

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour un milieu sableux avec des teneurs croissantes en huile pétrolière non dégradée sont présentés sur la Figure 4-23.

Les spectres de résistivité et conductivité en phase (Figure 4-23a et c) montrent une diminution de la conductivité en phase ou augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la teneur en huile pétrolière non dégradée. Les valeurs de conductivité en phase passent ainsi de 0.015 S.m^{-1} (soit $67 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour une saturation en eau de 100 % (saturation en huile F de 0 %) à $1.2.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ (soit $865 \text{ } \Omega.\text{m}$) pour 80 % de saturation en huile.

Les spectres de déphasage (Figure 4-23b) montrent une augmentation régulière du déphasage avec l'augmentation de la teneur en huile. A 45 mHz, le déphasage augmente de 0.26 mrad pour une saturation en eau de 100 % à 12 mrad pour une saturation en huile de 80 %. Aucun pic de déphasage n'est décelable à la saturation en eau de 100 %, mais un pic de déphasage est observable pour une saturation en huile de 80 %. Ce pic, qui apparaît pour une saturation en huile de 60 %, montre un déplacement, diminuant de 45 mHz pour une saturation en huile de 60 % à 11 mHz pour une saturation en huile de 80 %.

Les valeurs de conductivité en quadrature à 45 mHz, fréquence du pic de déphasage pour une saturation en huile de 60 %, montrent un minimum à $4.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ pour une saturation en eau de 100 % et un maximum à $20.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ pour une saturation en huile de 60 % (Tableau 4-7).

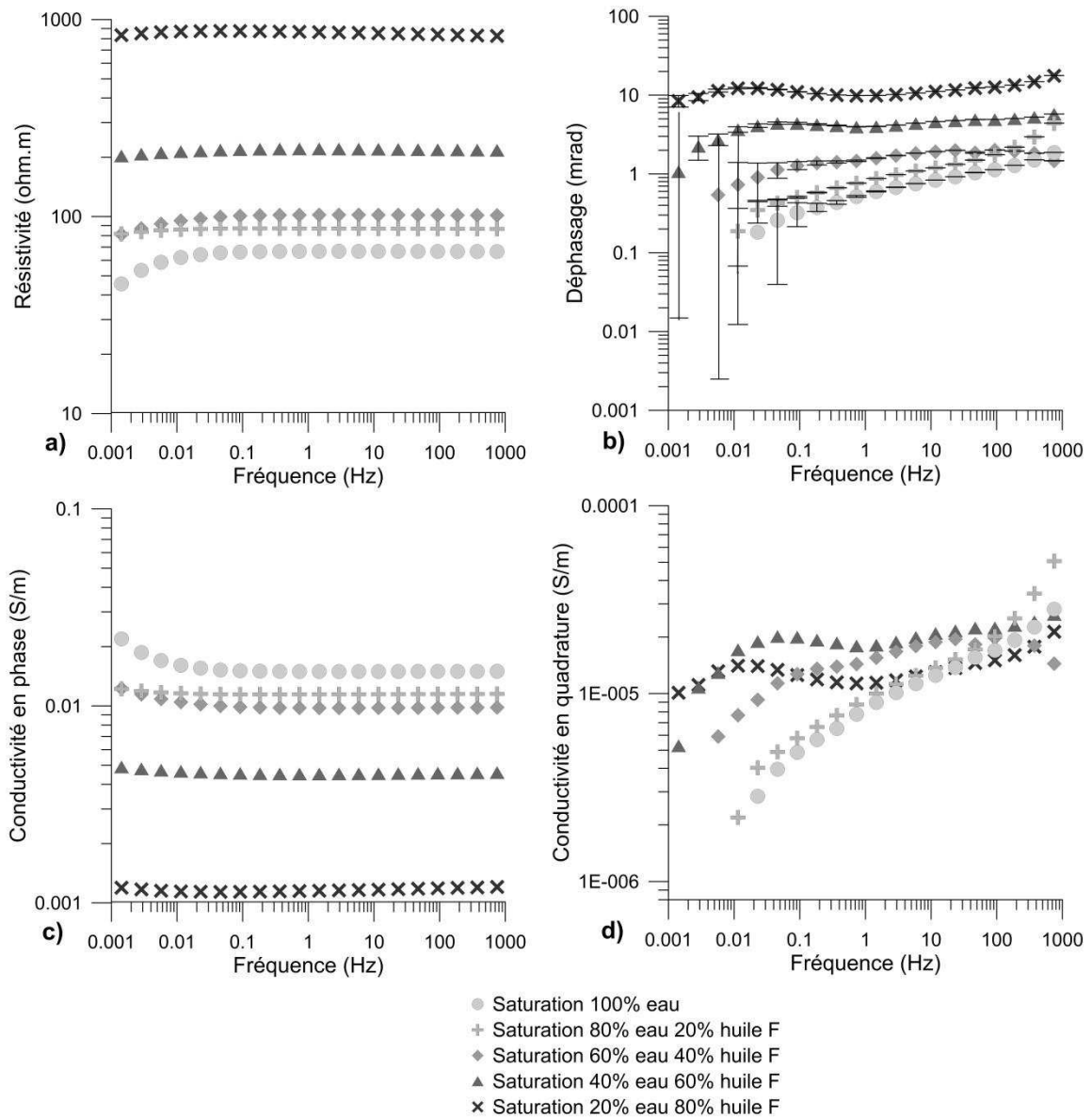


Figure 4-23 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile pétrolière non dégradée F croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1.

Les mesures de PPT (Tableau 4-7) montrent une augmentation notable à la fois de la résistivité et de la chargeabilité normalisée avec l'augmentation de la teneur en huile F. Les valeurs augmentent de 75 $\Omega \cdot m$ et 10 ms pour une saturation en eau de 100 % à 925 $\Omega \cdot m$ et 164 ms pour une saturation en huile de 80 %. Les valeurs de chargeabilité normalisée augmentent de 133 $\mu s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ pour une saturation en eau de 100 % à 177 $\mu s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ pour une saturation en huile de 80 % avec un maximum à 182 $\mu s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ pour une saturation en huile de 60 %.

Tableau 4-7 : Résultats laboratoire de PPT (résistivité, chargeabilité et chargeabilité normalisée) et conductivité en quadrature sur un milieu sableux, en utilisant différentes saturations en huile pétrolière F non dégradée.

Saturation en eau (%)	Résistivité (ohm.m)	Chargeabilité (ms)	Chargeabilité normalisée ($\mu\text{s} \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	Conductivité en quadrature à 45 mHz ($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)
100	75	10	133	4
80	/	/	/	5
60	155	27	174	11
40	242	44	182	20
20	925	164	177	13

4.7.2.2. Résultats PPT et PPS sur l'huile B partiellement dégradée

Les spectres de résistivité, de déphasage, de conductivité en phase et en quadrature pour un milieu sableux avec des teneurs croissantes en huile B sont présentés sur la Figure 4-21.

Les spectres de résistivité et conductivité en phase (Figure 4-24a et c) ne montrent pas d'évolution importante de la conductivité en phase ou de la résistivité avec l'augmentation de la teneur en huile partiellement dégradée. Les valeurs de conductivité en phase montrent un minimum à $0.012 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (soit $85 \Omega \cdot \text{m}$) pour une saturation en huile de 60 % et un maximum à $0.014 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (soit $72 \Omega \cdot \text{m}$) pour une saturation en huile de 20 %. De plus, en considérant une variation maximale de température de 10°C entre 15 et 25°C , à partir d'un milieu moyen à $75 \Omega \cdot \text{m}$ mesuré à 20°C , les variations induites par l'écart de température sont de plus ou moins $7.5 \Omega \cdot \text{m}$ ($67.5\text{-}82.5 \Omega \cdot \text{m}$).

En considérant les erreurs associées, les spectres de déphasage (Figure 4-24b) ne montrent pas de variation notable avec l'augmentation de la teneur en huile.

Les valeurs de conductivité en quadrature à 45 mHz, fréquence du pic de déphasage pour une saturation de 60 % en huile F, ne montrent qu'une faible augmentation de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en huile B (Tableau 4-8) : les conductivités en quadrature passent de $2.10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour une saturation en eau de 100 % à $5.10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour une saturation en huile de 60 %.

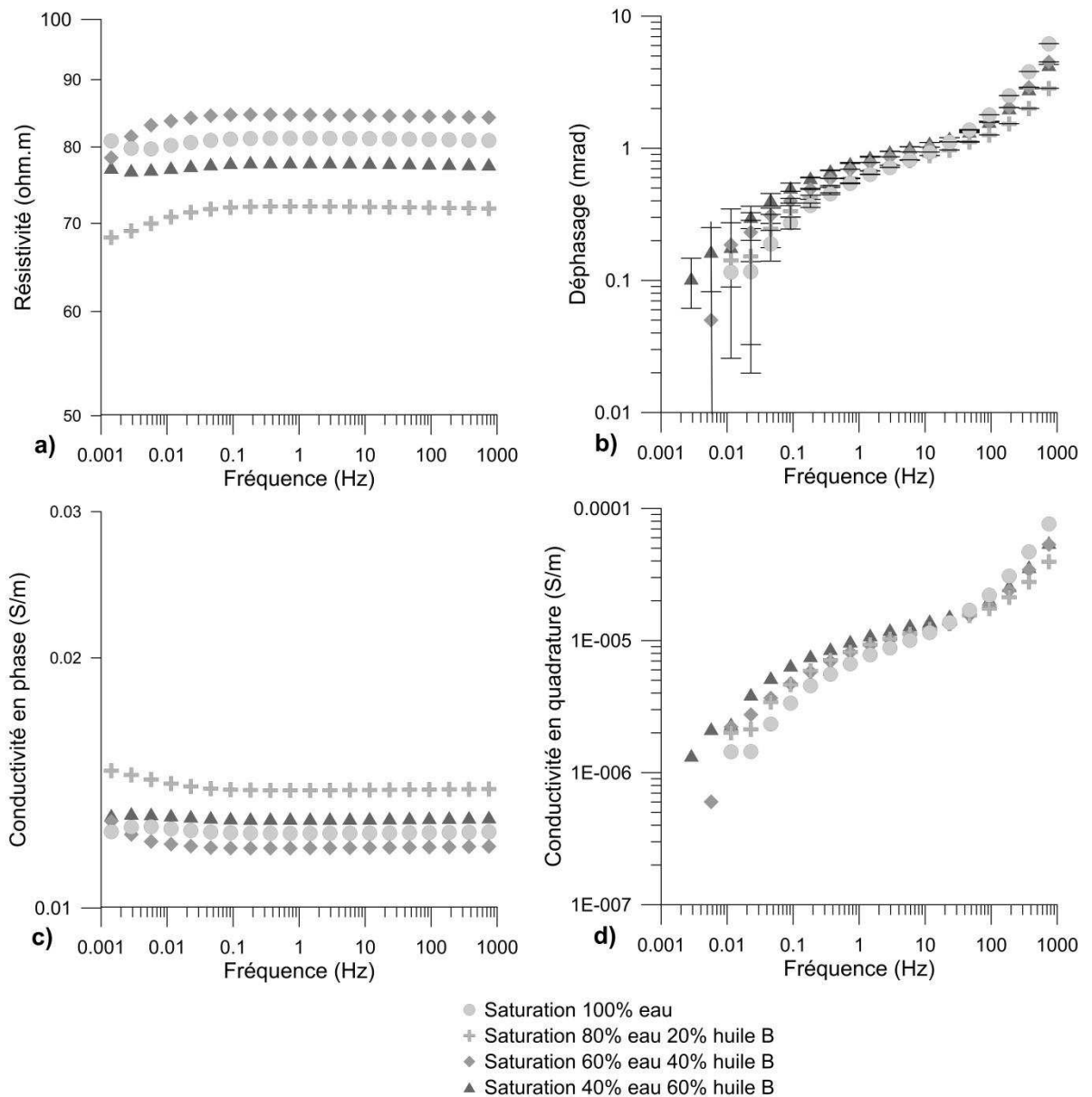


Figure 4-24 : a et b) Résistivité et déphasage ; c et d) conductivité en phase et en quadrature en fonction de la fréquence pour des teneurs en huile pétrolière partiellement dégradée B croissantes. Les barres d'erreur indiquées sur les mesures de déphasage ont été multipliées par 0.1.

Les mesures de PPT (Tableau 4-8) ne montrent pas d'évolution de la réponse en résistivité et en chargeabilité avec la teneur en huile : les valeurs passent de 84 $\Omega.m$ et 5 ms pour une saturation en eau de 100 % à 78 $\Omega.m$ et 4 ms pour une saturation en huile de 60 %.

La chargeabilité normalisée diminue de 59 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$ pour une saturation en eau de 100 % à 51 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$ pour une saturation en huile de 60 % avec un minimum à 46 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$ pour une saturation en huile de 40 %.

Tableau 4-8 : Résultats laboratoire de PPT (résistivité, chargeabilité et chargeabilité normalisée) et conductivité en quadrature sur un milieu sableux, en utilisant différentes saturations en huile pétrolière B partiellement dégradée.

Saturation en eau (%)	Résistivité (ohm.m)	Chargeabilité (ms)	Chargeabilité normalisée ($\mu\text{s} \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	Conductivité en quadrature à 45 mHz ($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)
100	84	5	59	2
80	74	4	54	3
60	87	4	46	4
40	78	4	51	5
20	/	/	/	/

4.7.3.3. Lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la saturation en eau

Pour savoir si les conductivités en phase et en quadrature à la teneur en huile pétrolière partiellement dégradée ou non pouvaient être reliées à la teneur en eau, les données de conductivité ont été extraites à la fréquence de 45 mHz pour chaque teneur en eau.

Les conductivités en phase et en quadrature ont ensuite été représentées en fonction de la teneur en eau (Figure 4-25).

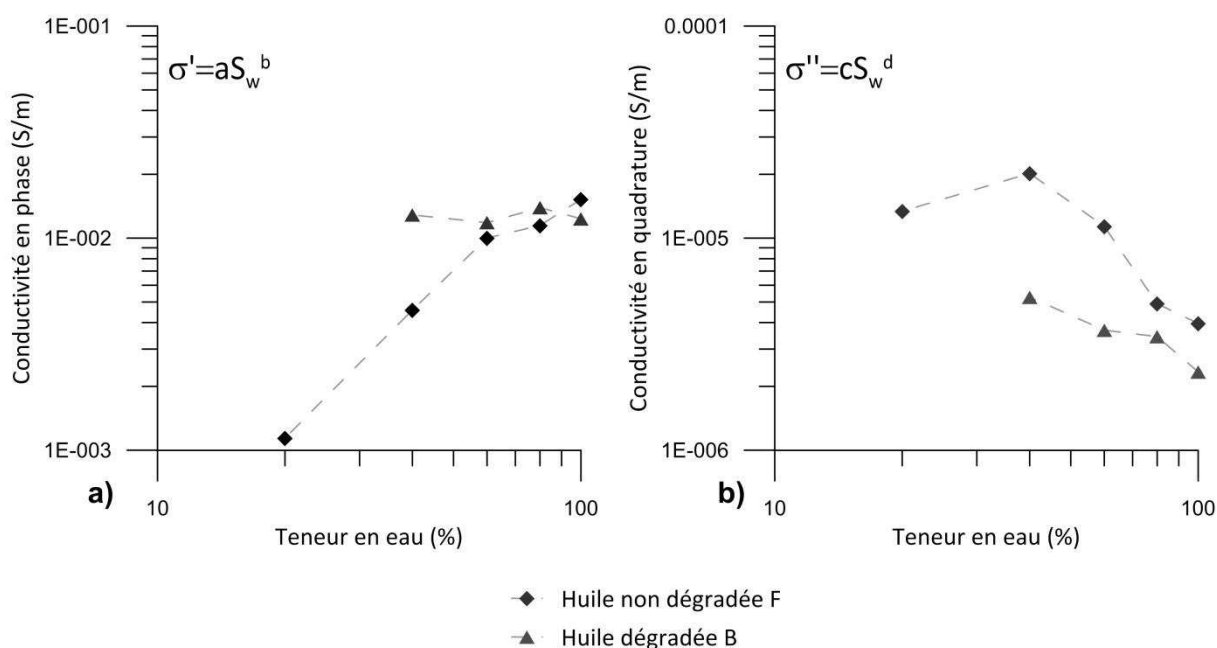


Figure 4-25 : a) Conductivité en phase et b) conductivité en quadrature en fonction de la teneur en huile pétrolière à deux stades de dégradation. Les traits tiretés reliant les mesures sont ajoutés pour faciliter la lecture.

Les conductivités en phase et en quadrature sont reliées à la teneur en eau selon des lois empiriques décrites dans la partie 4.6.3.3. Les valeurs des coefficients et exposants des lois

empiriques sont donnés dans le Tableau 4-9, ainsi que les coefficients de corrélation des différentes séries de données. Pour la loi empirique qui concerne la conductivité en phase, le coefficient de corrélation R^2 est de 97 % pour l'huile F ce qui atteste de la pertinence de cette loi. Pour la loi empirique qui concerne la conductivité en quadrature, le coefficient de corrélation R^2 est de 60 % pour l'huile F. Pour cette loi, il est notable que l'exposant d est négatif (-0.84).

Tableau 4-9 : Valeurs des coefficients et exposants des lois empiriques entre les conductivités en phase et en quadrature et la teneur en huile pétrolière non dégradée.

Hydrocarbures	a	b	R^2 (%)	c	d	R^2 (%)
Huile F	1.02E-05	1.62	97	2.50E-04	-0.84	59.8

4.7.3. Interprétation

Pour l'huile pétrolière F non dégradée, la diminution de la conductivité en phase avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures atteste du caractère intrinsèque résistant de celle-ci. Pour cette huile, l'augmentation de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures atteste également de l'augmentation des phénomènes de polarisation aux interfaces (Slater et Lesmes, 2002). Ce type de signature avait été noté dans le cas d'hydrocarbures « simples » non dégradés (partie 4.6.). De la même façon que pour les hydrocarbures « simples » non dégradés, l'augmentation ou la diminution de la conductivité surfacique est liée, aux fréquences étudiées 10^{-3} - 10^2 Hz, à la modification des phénomènes de polarisation électrochimiques. De plus, comme l'huile F utilisée est supposée de nature non mouillante, les phénomènes de complexation de cette huile à la surface du grain sont *a priori* minimales.

Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en huile F provoque le déplacement des pics de déphasage vers les basses fréquences : ce pic se déplace de 45 mHz pour une saturation en huile F de 60 % à 11 mHz pour une saturation en huile F de 80 %. En utilisant la formule de Leroy *et al.* (2008), et en considérant le coefficient de diffusion du calcium, cela équivaut à passer d'une taille moyenne de grain de 193 μm pour un milieu saturé par 60 % d'huile F à une taille moyenne de grain de 391 μm pour un milieu saturé par 80 % d'huile F. En étendant l'augmentation de la taille de grain à l'augmentation de la surface de la DCE, et de la même façon que pour les hydrocarbures « simples », l'utilisation du modèle de Leroy *et al.* (2008) permet d'étayer l'hypothèse de la création d'une DCE à l'interface huile-eau.

L'huile pétrolière B partiellement dégradée ne provoque pas de diminution majeure de la conductivité en phase avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures : cette huile a été soumise aux processus de biodégradation, il y a présence probable de métabolites des

hydrocarbures dans sa composition. Or, si les hydrocarbures non dégradés sont généralement résistants, leurs métabolites, qui possèdent des groupements carboxyles et hydroxyles (Soltani, 2004) qui se dissocient dans l'eau, sont généralement conducteurs (Atekwana et Atekwana, 2010). L'huile partiellement dégradée est probablement composée d'un mélange d'hydrocarbures non dégradés résistants et d'hydrocarbures dégradés conducteurs, ce qui entraîne le fait que la résistivité du milieu soit faiblement diminuée en présence de cette huile.

Pour cette huile B, la conductivité en quadrature augmente faiblement avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures. Il est probable que l'huile B partiellement dégradée développe un comportement mouillant vis-à-vis des surfaces minérales et diminue la DCE à l'interface minéral-eau. De plus, les hydrocarbures adsorbés ont une mobilité moindre que celles des contre-ions inorganiques comme le sodium ou le calcium (Margulies *et al.*, 1988), les phénomènes de polarisation seront réduits. La part des phénomènes interfaciaux entre l'eau et l'huile et entre l'eau et les surfaces minérales ne peut être différenciée à ce stade.

En comparant les comportements de l'huile non dégradée F et de l'huile partiellement dégradée B, pour des teneurs en huile similaires, on observe donc à la fois une diminution à la fois de la résistivité, de la chargeabilité normalisée et de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de l'état de dégradation de l'huile.

4.8. Discussion et conclusion sur les réponses nominales en milieu contrôlé

L'objectif des mesures PPS en laboratoire était (i) d'améliorer la compréhension de la réponse de constituants naturels du sol, (ii) d'évaluer l'impact d'une pollution hydrocarbonée dissoute, (iii) d'évaluer l'effet de l'ajout d'une solution oxydante sur un sol pollué aux BTEX, et (iv) d'apprécier l'effet de la présence d'hydrocarbures en phase pure.

Influence de composants naturels du sol : argile et matière organique

Afin de comprendre l'effet nominal sur la réponse PPS de composants naturellement présents dans les sols, eg. argile et matière organique, et d'améliorer l'interprétation de la réponse PPS de milieux naturels, des mesures de PPS ont été réalisées sur des mélanges sablo-argileux à différentes teneurs en argile, puis en ajoutant de la matière organique.

Des lois empiriques permettent de relier les effets des phénomènes (conductivités en phase et en quadrature) à leur source (teneur en argile, en matière organique).

Les conductivités en phase et en quadrature peuvent ainsi être reliées à la teneur en argile. L'augmentation de la teneur en bentonite provoque de façon corollaire l'augmentation de la capacité d'échange cationique du milieu entraînant une augmentation des conductivités en phase (Okay, 2011) et en quadrature (Tabbagh et Cosenza, 2007).

La conductivité en phase peut également être reliée à la teneur en matière organique par une loi en puissance ; la matière organique est constituée de colloïdes qui possèdent des groupements carboxyles et hydroxyles (Atteia, 2005) en partie chargés négativement dans l'eau, et augmentent la conductivité de l'électrolyte ; la matière organique est également susceptible de s'adsorber à la surface des argiles (Saada *et al.*, 2003) et de provoquer le relargage de contre-ions inorganiques. Aux teneurs en matière organique utilisées, les mesures de déphasage sont faibles, les conductivités en quadrature sont de ce fait difficilement interprétables. La conductivité en quadrature ne peut pas être reliée à la teneur en matière organique par une loi en puissance.

Influence d'une pollution hydrocarbonée dissoute

L'influence de pollutions hydrocarbonées a également été étudiée en considérant l'influence d'hydrocarbures dissous, BTEX et alcanes C5-C10. Il s'avère que les hydrocarbures type BTEX ou C5-C10 sont des composés qui ne sont pas chargés électriquement. La concentration en hydrocarbures dissous ne peut pas être reliée aux conductivités en phase et en quadrature. La conductivité de l'eau est principalement corrélée à la concentration des porteurs de charges électriques, dans le cas présent les ions hydrogénocarbonates. La présence d'hydrocarbures dissous dans le milieu ne modifie pas non plus la conductivité en quadrature, puisque ces composés n'interagissent pas avec les surfaces minérales.

Influence d'une solution oxydante

Les mesures PPS ont également été réalisées pour appréhender l'influence de l'ajout d'une solution oxydante sur un milieu contaminé. Il apparaît que la conductivité en phase diminue en présence de permanganate de potassium. En effet, le permanganate de potassium se dissocie dans l'eau en ions K^+ et MnO_4^- qui augmentent notablement la conductivité de l'électrolyte. L'importance de l'augmentation de la conductivité en phase masque une éventuelle variation de la conductivité en quadrature. Aussi, l'influence de cette solution oxydante sur la conductivité en quadrature n'a pas pu être appréhendée.

Influence d'hydrocarbures en phase pure

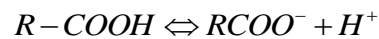
Pour étudier l'influence d'hydrocarbures en phase pure, le fait de travailler sur un milieu saturé uniquement sableux permet de s'affranchir d'éventuels phénomènes d'interactions entre les hydrocarbures et les minéraux argileux (King et Olhoeft, 1989 ; Ustra *et al.*, 2012). Une revue non exhaustive des études réalisées sur l'influence d'hydrocarbures dans un milieu sableux est présentée dans le Tableau 4-10 : l'évolution des conductivités en phase et en quadrature en fonction l'augmentation de la teneur en huile est présentée (i) pour les huiles « simples » non dégradées, (ii) pour l'huile industrielle, (iii) pour l'huile pétrolière non dégradée ou partiellement dégradée, (iv) pour l'huile pétrolière non mouillante étudiée dans les travaux de Schmutz *et al.* (2010) et (v) pour l'huile pétrolière mouillante étudiée dans les travaux de Revil *et al.* (2011). L'ensemble de ces études présente l'avantage d'être facilement comparables entre elles, puisque le protocole utilisé pour la mise en œuvre des mesures était similaire. Aussi bien dans la bibliographie que lors de ce travail de thèse, les résultats acquis sur les différentes huiles montrent des comportements très différents.

Tableau 4-10 : Evolution des conductivités en phase et en quadrature avec l'augmentation de la teneur en huile pour les hydrocarbures en phase pure étudiés, et pour les huiles étudiées dans les travaux de Schmutz *et al.* (2010) et de Revil *et al.* (2011).

Huile	Evolution de la conductivité en phase avec l'augmentation de la teneur en huile	Evolution de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en huile
Hydrocarbures "simples" non dégradés	↘	↗
Huile industrielle	↘	↘
Huile pétrolière non dégradée	↘	↗
Huile pétrolière partiellement dégradée	→	→
Huile pétrolière non mouillante (Schmutz <i>et al.</i> , 2010)	↘	↘
Huile pétrolière mouillante (Revil <i>et al.</i> , 2011)	↗	↘

Les huiles non dégradées sont intrinsèquement résistantes, puisqu'elles augmentent la résistivité du milieu. L'augmentation de l'état de dégradation d'une huile diminue sa résistivité, comme cela a pu être remarqué pour l'huile pétrolière. Un exemple de dégradation d'un composé simple, le benzène, en métabolites est présenté en Annexe 4 (Soltani, 2004) : l'ensemble des

métabolites présentent des groupes carboxyles et/ou hydroxyles, dont la réaction dans l'eau est modélisée par :



La dégradation permet donc la transformation de composés électriquement résistants (e.g. le benzène) en des métabolites électriquement conducteurs, ce qui peut expliquer l'augmentation de la conductivité de l'huile avec l'évolution de son état de dégradation.

Les phénomènes de complexation entre les hydrocarbures et les surfaces minérales type argiles (King et Olhoeft, 1989) étant *a priori* minimisés, les différents comportements sont uniquement liés à la composition chimique de l'huile, et aux modifications que ces huiles induisent sur les phénomènes aux interfaces eau-huile, huile-sable, et dans une certaine mesure eau-sable en considérant la dissolution de l'huile dans l'eau. La description « classique » de la DCE à l'interface minéral-fluide (e.g. Revil *et al.*, 2011) permet d'expliquer les réponses des huiles pétrolières étudiées par Schmutz *et al.* (2010) et Revil *et al.* (2011) et de l'huile industrielle. Il semble cependant qu'il existe d'autres cas de figure à prendre en compte, notamment :

- les hydrocarbures « simples » non dégradés, fortement non mouillants, qui augmentent la conductivité en quadrature, probablement en développant une interface avec l'eau polarisable et de nature fractale (Fang *et al.*, 2007 ; Schmutz *et al.*, 2012) ;

- l'huile pétrolière non dégradée étudiée dans la partie 4.7., qui montre également une augmentation de la conductivité en quadrature avec l'augmentation de la teneur en huile. Il est peu probable que cette huile développe le même type d'interface eau-huile que les hydrocarbures « simples » non dégradés, c'est-à-dire de nature fractale. Cependant, il est possible que cette huile développe également une interface eau-huile polarisable, dont la nature et le fonctionnement restent à déterminer.

Nous avons mis en évidence une grande diversité de comportement électrique de ces huiles. Vinegar et Waxman (1984) proposent une loi simple permettant de prédire le comportement de la conductivité en quadrature d'après le comportement de la conductivité en phase. Or, cette loi n'est pas toujours valide. En particulier, cette loi n'est pas vérifiée pour les huiles étudiées dans le cadre de cette thèse.

Dans le chapitre suivant, l'influence d'une pollution hydrocarbonée en phase a ensuite été étudiée à l'échelle du terrain, sur un site massivement impacté par une huile pétrolière. Sur ce site, des indices de biodégradation existent, l'impact de la biodégradation sur la réponse géophysique pourra également être apprécié.

Chapitre 5 : Caractérisation d'une contamination hydrocarbonée massive

Le site d'étude est localisé au sein d'une réserve naturelle où un pipeline s'est rompu en 2009 provoquant le déversement de plusieurs milliers de mètres cubes de pétrole sur le site. Malgré une prise en charge rapide de ce déversement, plusieurs centaines de mètres cubes se sont infiltrés dans la zone non saturée, jusqu'à atteindre le toit de la nappe où le pétrole forme une phase flottante.

Sur ce site, pollué massivement aux hydrocarbures depuis 3 ans, à quelle réponse géoélectrique peut-on s'attendre ? Du point de vue de la remédiation, la quantification de la phase pure pouvant être extraite par pompage constitue un enjeu majeur. La réponse de la zone résiduelle affectée par la présence d'huile partiellement dégradée par des processus bactériens provoque-t-elle une réponse géoélectrique comparable à celle décrite dans les travaux d'Abdel Aal *et al.* (2006), c'est-à-dire une augmentation de la conductivité en quadrature dans la zone résiduelle liée au développement bactérien ?

Le contexte général et environnemental du site d'étude est présenté dans une première partie. La méthodologie adoptée pour délimiter la zone impactée par la pollution hydrocarbonée et différencier la phase flottante de la zone résiduelle, ainsi que les résultats de ces investigations sont ensuite présentés dans une deuxième partie. Enfin, je m'attarderai à évaluer l'évolution de la réponse géoélectrique entre 2009 et 2012, dans cet environnement où la biodégradation des hydrocarbures est notable. Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Applied Geophysics* : « Temporal evolution of the geoelectrical response on a hydrocarbon contaminated site » Blondel A., Schmutz M., Franceschi M., Tichané F. et Carles M.

5.1. Contexte général et pollution présente sur le site

En août 2009, une rupture de pipeline a provoqué le déversement accidentel de milliers de mètres cubes d'hydrocarbures bruts, impactant les sols et eaux souterraines. A la suite d'études environnementales visant à cartographier la pollution des sols, une opération d'excavation des premiers décimètres de sol s'est effectuée entre août et septembre 2009. Depuis, un pompage écrémage de la phase flottante toujours présente au sommet de la nappe est en cours.

5.1.1. Description et occupation du site

La zone de rupture du pipeline se situe dans une plaine steppique propriété d'une réserve naturelle. Une grande partie de la plaine où est localisé le site est réservée au pastoralisme qui permet le maintien de cet écosystème particulier de steppe sèche. Préalablement à la rupture du

pipeline, aucune installation de surface n'était présente. A l'heure actuelle, seule une usine de traitement est présente sur le site (Annexe 5).

5.1.2. Contexte géologique et hydrogéologique

La plaine présente un remplissage constitué de formations quaternaires alluviales d'une puissance variant de quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres. Sous ces formations alluviales, un substratum marneux d'âge Pliocène à Miocène est entaillé par des paléovallées de l'ancien lit de la Durance (Caillol et Gauthie, 1992).

La formation alluviale est principalement composée de galets, graviers, sables et de quelques lentilles d'argile. Un niveau consolidé appelée poudingues est présent à partir de quelques décimètres de profondeur, sur une épaisseur allant de quelques centimètres à quelques mètres. L'induration de cette formation par des concrétions calcaires diminue progressivement avec la profondeur.

Un vaste aquifère libre se développe dans les formations alluviales. Des sondages ont été effectués en 2009 et transformés en piézomètres. Des descriptions lithologiques effectuées durant la phase de sondage, il apparaît que les poudingues sont présents sur une épaisseur comprise entre 9 et 13 m (Figure 5-1). La base de l'aquifère est marquée par la présence de sables argileux à argiles sableuses. Un schéma conceptuel de la géologie du site est proposé sur la Figure 5-2.

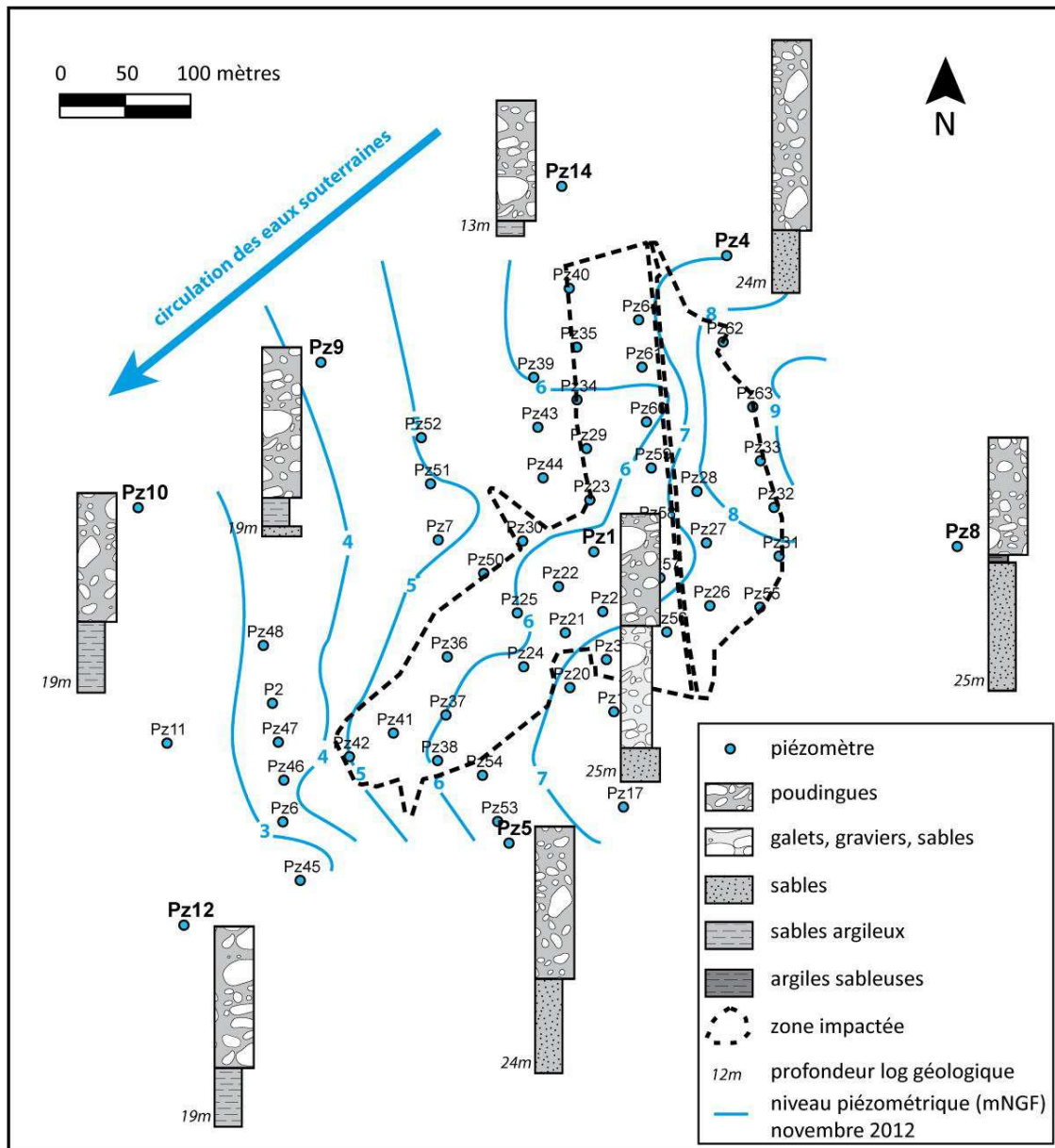


Figure 5-1 : Logs géologique et carte piézométrique (novembre 2012).

Le niveau de la nappe libre est situé à une dizaine de mètres de profondeur et la nappe s'écoule vers le sud-ouest (Figure 5-1). Un dispositif de remédiation dont le fonctionnement est détaillé dans la partie 5.1.3.2. amplifie localement le gradient hydraulique. En décembre 2012, le niveau de la nappe se situait à une profondeur de 8.7 m à l'amont de la zone contaminée (Pz8), à 6.5 m au niveau du piézomètre d'injection des eaux filtrées Pz31, à une profondeur d'environ 9 m à l'aplomb de la zone contaminée (Pz22 et Pz42) et à une profondeur de 13 m à l'aval de la zone contaminée au niveau du piézomètre Pz46 de la barrière hydraulique (Figure 5-4). Le niveau de cette nappe libre varie annuellement sur environ 3 m (Figure 5-2). Le niveau piézométrique le plus haut est mesuré en mars-avril et le niveau le plus bas est mesuré en septembre-octobre. La conductivité hydraulique de cet aquifère est de l'ordre de 10^{-3} m.s^{-1} (Vaudelet, 2011).

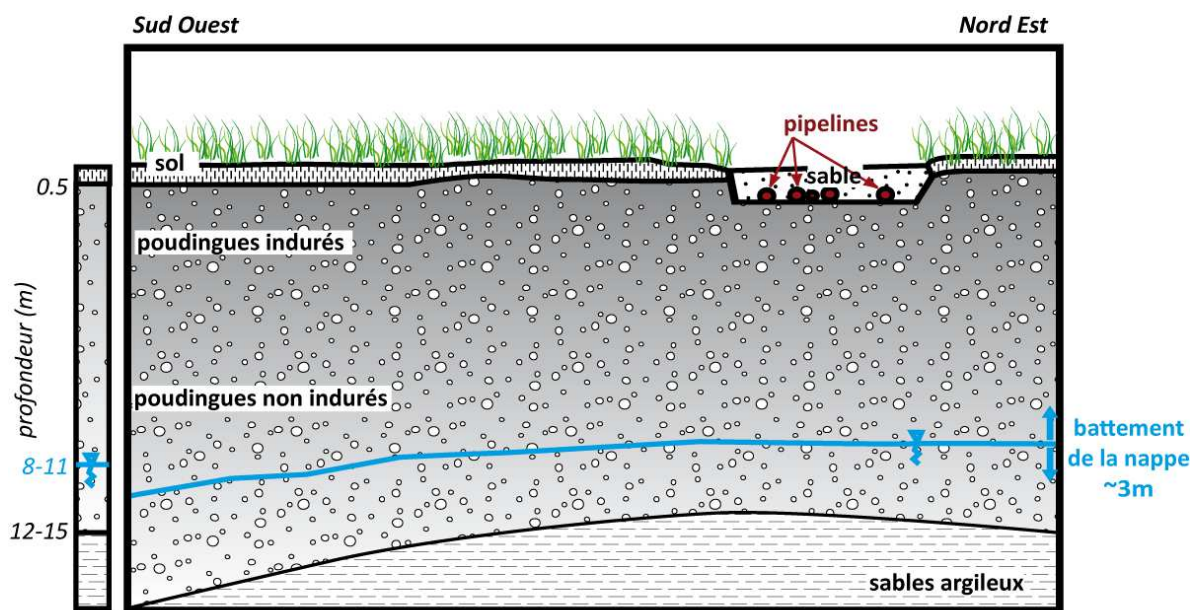


Figure 5-2 : Schéma conceptuel de la géologie et de l'hydrogéologie avant la contamination.

5.1.3. Contexte environnemental

Afin d'assurer le transport de produits pétroliers du port pétrolier de Fos-sur-Mer (13) jusqu'aux raffineries et plateformes pétrolières françaises et allemandes notamment, des pipelines ont été mis en service en 1962. Au niveau du site, cinq pipelines permettent le transport de pétrole brut.

5.1.3.1. Historique de la contamination

En août 2009, la rupture d'un des pipelines a provoqué le déversement d'environ 4 700 t de pétrole sur une surface d'environ 60 000 m² (Annexe 5). Dans les jours suivant le déversement, 220 t de pétrole ont été récupérés par pompage en surface, et environ 130 t se seraient évaporés. Les premiers décimètres de sol ont été excavés jusqu'à atteindre le toit des poudingues indurés. Un volume de 46 000 t de terres polluées a été excavé, permettant la récupération d'environ 3 830 t de pétrole mais environ 520 t de pétrole se seraient infiltrés à travers les poudingues. La zone excavée a ensuite été remblayée par des sols issus d'une carrière voisine. Les matériaux utilisés pour le remblaiement sont lithologiquement identiques à ceux originellement présents sur le site. Afin de permettre un réensemencement naturel rapide et efficace de cette zone excavée puis comblée, une clôture métallique a été installée afin d'empêcher toute activité pastorale d'y avoir lieu.

Le pétrole ayant une densité de 0.82, il s'agit d'un LNAPL (Figure 3-4). Après avoir traversé la zone non saturée, ce pétrole a formé une phase flottante au toit de la nappe (Figure

5-3) d'une épaisseur maximale de 1 m (Figure 5-4). Une estimation fait état d'un volume de 170 t de pétrole récupérable par pompage-écrémage. Environ 350 t de pétrole ne seraient pas récupérables, car en grande partie liés à la matrice. Le battement annuel de la nappe, d'environ 3 m, provoque également un battement de la phase flottante et de ce fait une imprégnation par le pétrole des zones sus- et sous-jacentes à la phase flottante formant une zone dite résiduelle. Cette zone résiduelle créée par le battement de la nappe a une épaisseur identique au battement de la nappe (Figure 5-3). Cette zone semble difficilement discernable de la zone non saturée imprégnée par le pétrole lors de sa descente gravitaire à la suite du déversement initial sur l'ensemble de la zone. L'ensemble de la zone vadose située au-dessus de la phase flottante sera considérée par la suite comme zone résiduelle.

Par ailleurs, la phase flottante est « léchée » par la circulation des eaux de la nappe formant un panache d'hydrocarbures dissous s'étendant vers le sud-ouest (Figure 5-3).

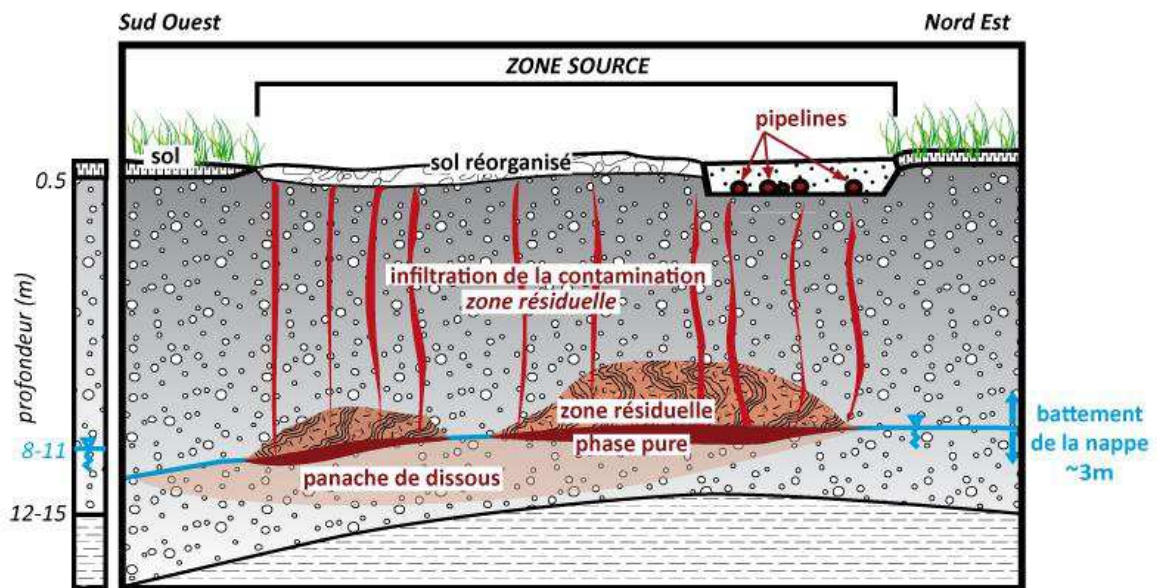


Figure 5-3 : Schéma conceptuel de la répartition de la contamination.

5.1.3.2. Dépollution du site

Actuellement, une dépollution du site est en cours par pompage-écrémage du pétrole sur un réseau de 23 puits équipés (Figure 5-4) : une pompe est installée en fond de nappe afin de créer un cône de rabattement. Le produit flottant vient se concentrer dans ce cône de rabattement, où il est pompé par une seconde pompe dite d'écumage. Le pompage-écumage permet la récupération de 200 l de pétrole par semaine. Début janvier 2012, 11.7 t de pétrole avaient été récupérées sur l'estimation de 2009 des 170 t récupérables.

Une barrière hydraulique est installée à l'aval hydraulique de la zone contaminée afin d'empêcher le transfert des hydrocarbures dissous à l'aval hydraulique du site. Les eaux pompées par la barrière hydraulique et par le dispositif de pompage-écrémage sont filtrées dans l'usine de traitement puis réinjectées en amont hydraulique du site (Figure 5-4).

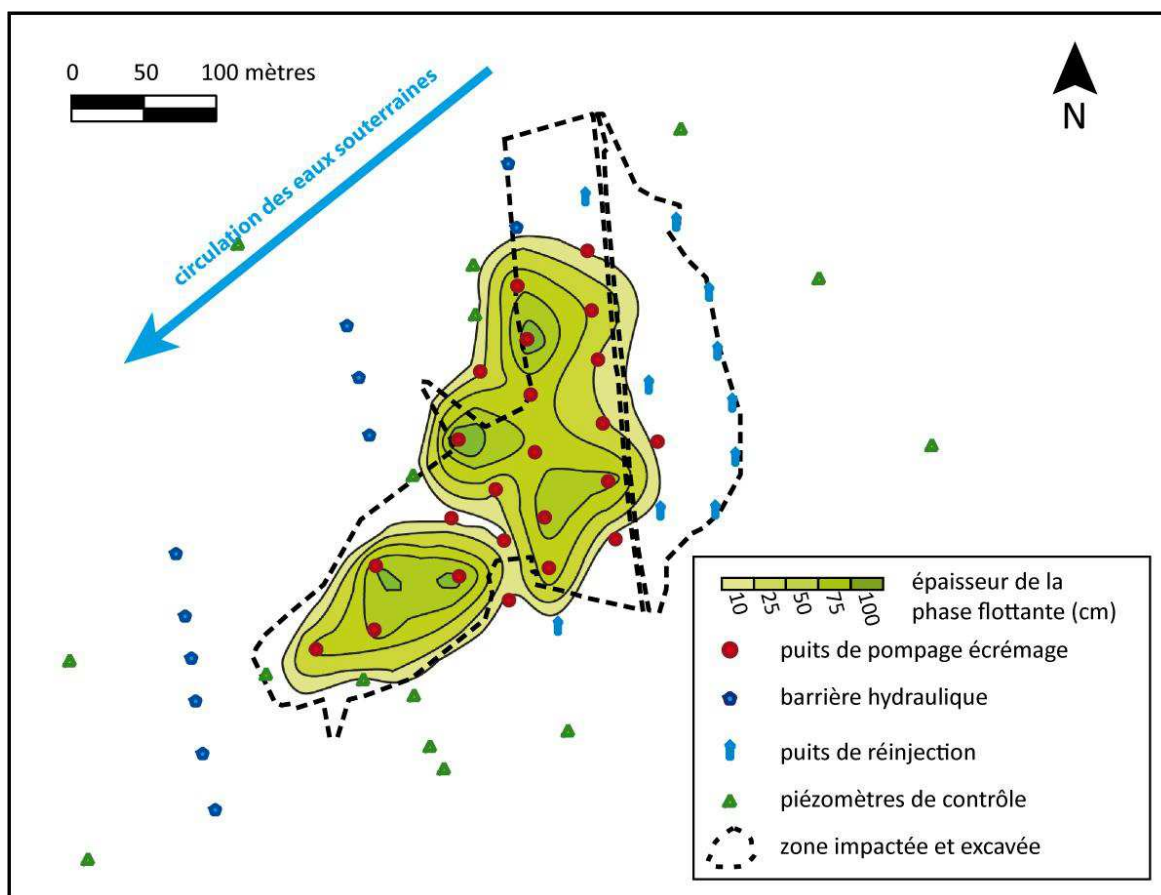


Figure 5-4 : Carte d'extension de la phase flottante en 2010 et des dispositifs de remédiation.

La dépollution de ce site concerne la phase flottante et la phase dissoute. La pollution résiduelle, liée à la matrice aussi bien dans la zone vadose que dans la zone saturée ne fait pas l'objet d'un programme de dépollution. Cependant des signes de biodégradation sont visibles : (i) des colonies bactériennes sont visibles à la surface du pétrole qui est pompé puis stocké dans les cuves avant son évacuation, (ii) les crépines des puits de pompage-écrémage sont occasionnellement colmatées par des biofilms.

Afin d'apprécier l'impact de la contamination sur les eaux de la nappe, une campagne de prélèvements a été réalisée en mai 2012.

5.1.3.3. Chimie des eaux de la nappe en 2012

Les prélèvements et analyses physicochimiques des eaux de la nappe ont été réalisés sur 6 piézomètres (Figure 5-5). Dans le piézomètre Pz8, la colonne d'eau a été purgée 3 fois avant prélèvement. Dans les piézomètres Pz25, Pz29, Pz45, Pz52 et Pz59, un pompage est assuré en continu dans le cadre du dispositif de remédiation de pompage-écrémage. Les échantillons d'eau ont été prélevés directement au niveau de robinets installés à la sortie de chaque piézomètre.

Les mesures de conductivité des eaux et de pH ont été réalisées directement sur le site. Les mesures de concentration en hydrocarbures ont été réalisées par un laboratoire agréé.

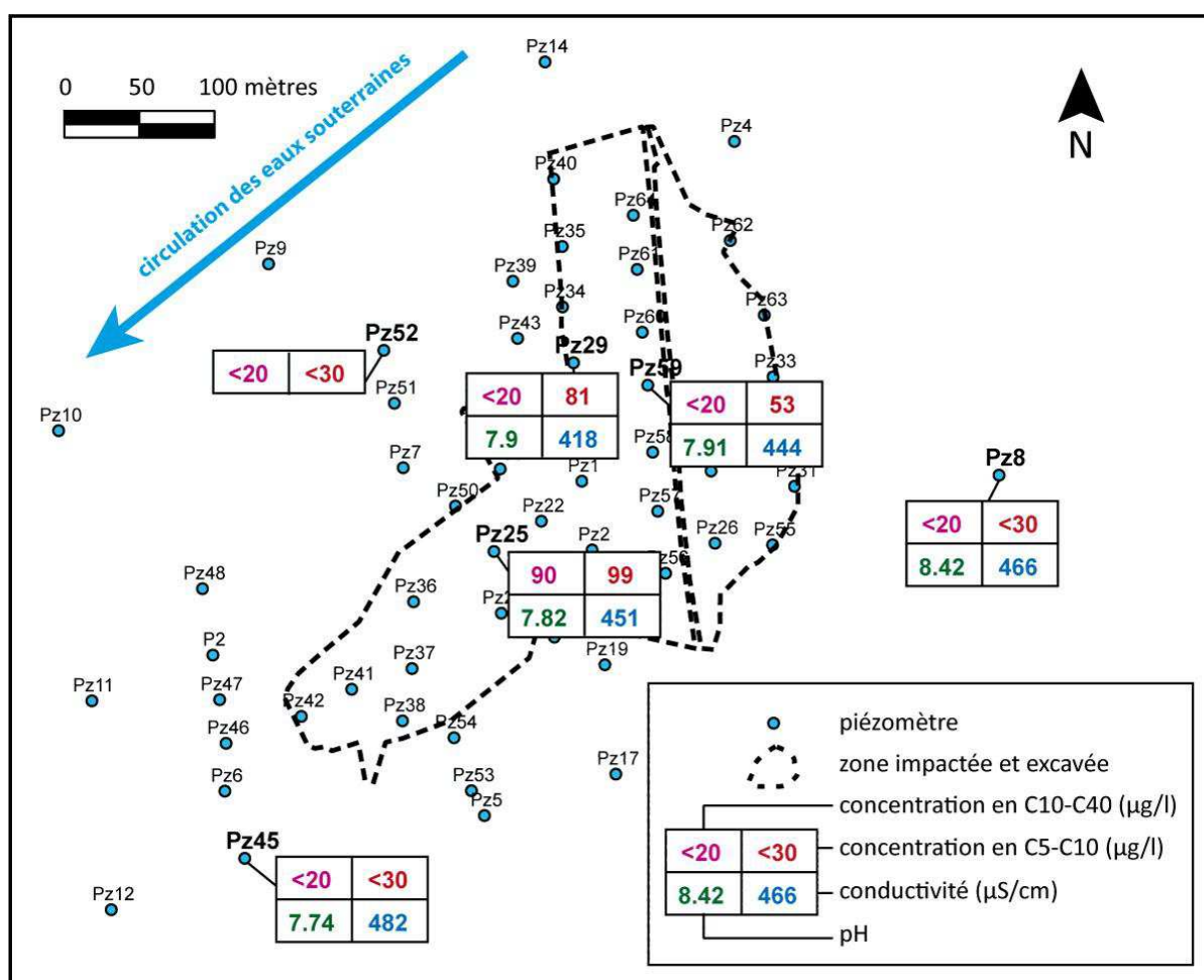


Figure 5-5 : Paramètres physicochimiques des eaux de la nappe en mai 2012.

La conductivité des eaux sur l'ensemble du site varie peu, entre $418 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (soit $24 \Omega\cdot\text{m}$) au niveau de Pz29 situé à l'aplomb de la contamination, à $466 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (soit $21 \Omega\cdot\text{m}$) au niveau de Pz8 situé en amont de la contamination (Figure 5-5).

Le pH des eaux varie de 8.42 au niveau de Pz8, considéré comme caractéristique des eaux naturelles, à 7.8 en moyenne au niveau des autres piézomètres. Au niveau de la zone contaminée, il y a relargage de composés susceptibles de diminuer le pH. Ces composés peuvent notamment

être des acides carboxyliques (Atekwana et Atekwana., 2010), ou du CO₂ dissous provenant de la biodégradation (Sauck, 2000).

Les concentrations en hydrocarbures sont nulles en amont de la zone contaminée (Pz8). A l'aplomb de la contamination les concentrations en C5-C10 et C10-C40 atteignent respectivement de 99 et 90 µg.l⁻¹ au niveau de Pz25. Au niveau de Pz29 et Pz52, les concentrations en C10-C40 sont trop faibles pour être mesurées mais les concentrations en C5-C10 atteignent 81 µg.l⁻¹ au niveau de Pz29 et 53 µg.l⁻¹ au niveau de Pz59. A l'aval du site (Pz45 et Pz52), les concentrations en hydrocarbures dissous sont nulles, ce qui peut attester d'un effet de dilution amplifié par la barrière hydraulique, mais également de l'efficacité de la dégradation de la pollution hydrocarbonée.

5.2. Caractérisation du site pollué en 2012

5.2.1. Méthodologie générale

Afin d'anticiper la réponse géoélectrique attendue sur le terrain, liée à la présence de la pollution hydrocarbonée, des mesures en laboratoire ont été effectuées sur de l'huile prélevée sur le site. Deux séries de mesures de chargeabilité et de PPS ont été effectuées (i) sur de l'huile non dégradée et (ii) sur de l'huile partiellement dégradée. Les forages étant strictement interdits sur le site d'étude, les mesures de chargeabilité et de PPS en laboratoire n'ont pas pu être réalisées sur des échantillons réels de sol. Les mesures en laboratoire ont été mises en œuvre sur une matrice sableuse saturée par de l'eau et de l'huile, avec une proportion en huile croissante. Les résultats sont présentés dans le Chapitre 4.7.

Sur le site, des mesures de polarisation spontanée ont été réalisées sur deux profils tests. Cependant il s'est avéré que cette méthode était particulièrement longue à mettre en œuvre compte-tenu de la présence des clôtures et de la surface à couvrir. En outre, l'analyse des données ne permettait pas de positionner de limite entre la zone polluée et non polluée. Cette méthode n'a donc pas davantage été mise en œuvre.

Les pipelines dont la présence est susceptible d'interférer avec les méthodes électromagnétiques et électriques ont été localisés avec la méthode géoradar. Cette méthode a également été mise en œuvre dans un objectif de délimitation du toit de la nappe. Des profils de sismique ont été réalisés afin de contraindre au mieux la géologie du site, et plus précisément la position des interfaces entre les différents horizons géologiques et hydrogéologiques. L'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction a été mis en œuvre afin de

délimiter des zones sur la tranche 0-6 m pouvant présenter des comportements géoélectriques différents, possiblement dus à la présence de la contamination hydrocarbonée en phase résiduelle. Des tomographies de résistivité et chargeabilité électriques ont été réalisées avec plusieurs objectifs : (i) apprécier la continuité des formations géologiques, et (ii) délimiter l'extension latérale de la contamination, aussi bien dans la zone non saturée que dans la zone saturée. Pour cela, des profils de résistivité et de chargeabilité ont été réalisés à l'aplomb de la zone contaminée, et de façon à recouper la zone polluée. A partir des informations issues des tomographies de résistivité et de chargeabilité et des données piézométriques (Figure 5-4), des sondages de PPS ont été réalisés à l'amont, à l'aplomb et à l'aval de la contamination afin de caractériser plus précisément la contamination.

5.2.2. Géoradar

5.2.2.1. Mise en œuvre

La méthode géoradar a été mise en œuvre en décembre 2012 avec deux objectifs : (i) repérer précisément les pipelines (Ristic *et al.*, 2009) afin de pouvoir les géoréférencer et d'apprécier leur impact potentiel sur les réponses de tomographie de résistivité électrique, et (ii) détecter le toit de la nappe qui doit se marquer par un fort réflecteur (Orlando, 2002).

Pour répondre au premier objectif de détection des pipelines, une antenne de 400 MHz a été utilisée puisqu'elle permet d'atteindre une profondeur d'investigation de plus de 2 m dans les environnements résistants, avec une résolution latérale de l'ordre de 7 cm (Reynolds, 1997).

Pour répondre au deuxième objectif de détection du toit de la nappe libre, une antenne de 200 MHz a été utilisée, celle-ci permettant d'atteindre une profondeur d'investigation de quelques mètres dans les milieux résistants. Afin d'apprécier la pertinence du géoradar pour répondre à cet objectif, un profil test a été réalisé dans des conditions optimales. Ce profil test SMC L, est localisé à l'amont de la zone contaminée (Figure 5-6), où la nappe est située à une profondeur moindre qu'à l'aplomb de la contamination. Au moment des mesures, la nappe se situait à une profondeur de 8 m au niveau du profil SMC L, et à une profondeur d'environ 9.5 m à l'aplomb de la zone contaminée.

L'acquisition des profils a été réalisée à l'aide d'un géoradar SIR 3000 développé par GSSI.

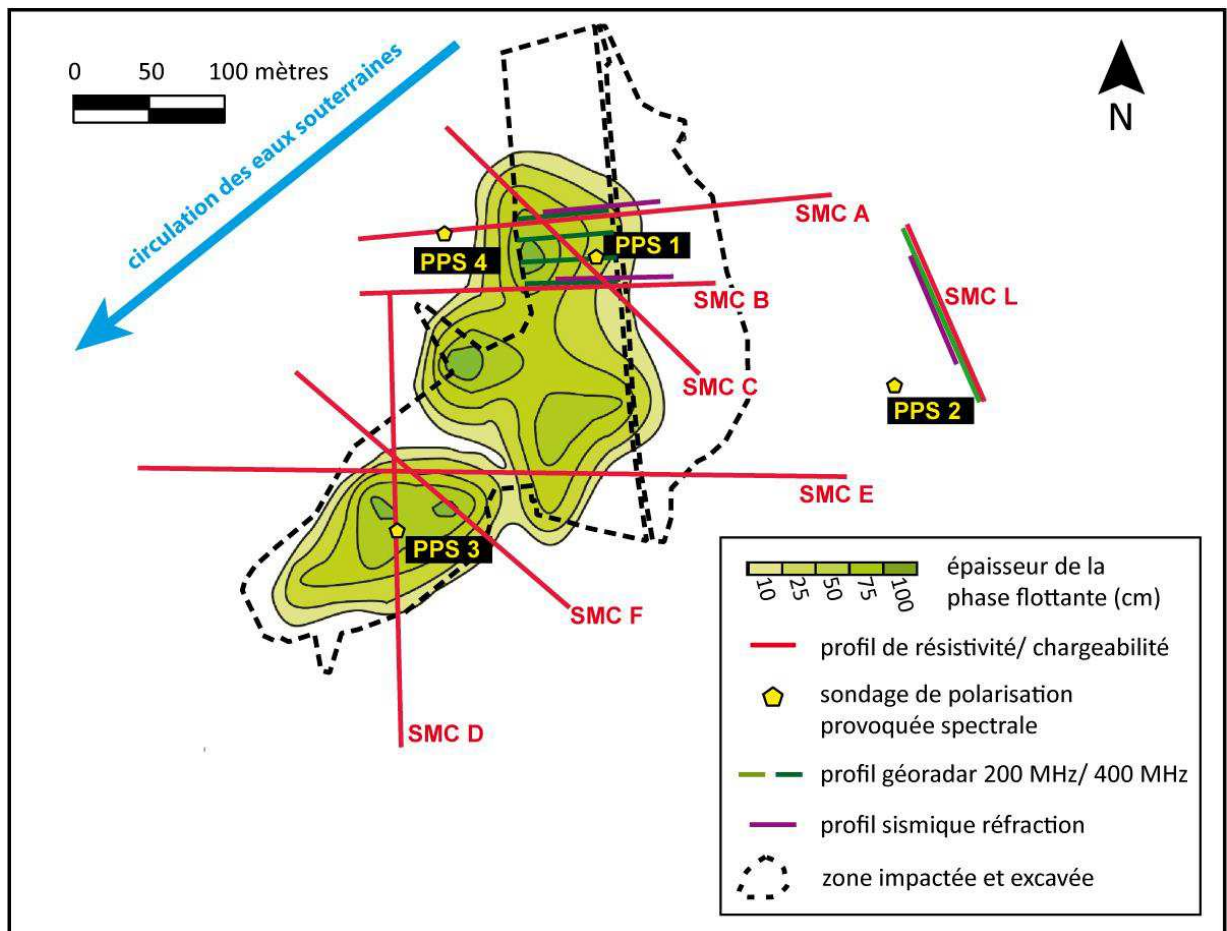


Figure 5-6 : Localisation des prospections géophysiques : profils de résistivité et chargeabilité électrique, sondages de PPS, profils géoradar et profils de sismique réfraction.

5.2.2.2. Résultats

L'acquisition géoradar à l'aide d'une antenne 400 MHz sur une partie des profils de tomographie électrique SMC A et SMC B a permis d'atteindre le premier objectif de repérer précisément les pipelines. Un exemple de localisation des pipelines sur un radargramme, grâce à l'identification des hyperboles, est présenté sur la Figure 5-7.

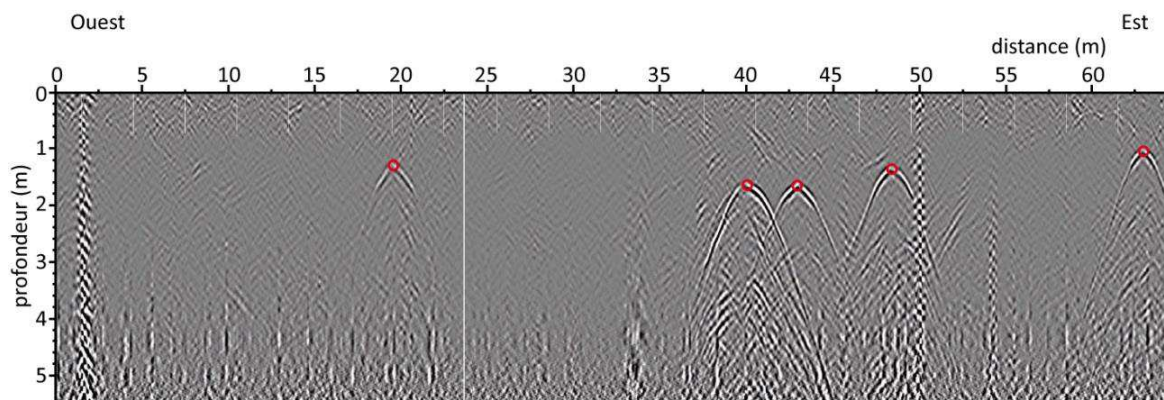


Figure 5-7 : Radargramme du profil SMC A_{gpr} avant migration. Les profondeurs sont les profondeurs réelles après migration. Les points rouges indiquent la localisation du haut des pipelines.

Le processus de migration permet de définir précisément la profondeur de chaque pipeline. Le positionnement des différents pipelines est donné dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Position et profondeur des pipelines sur le profil SMC A_{gpr}

Pipeline	1	2	3	4	5
Distance sur le profil (m)	19.6	40	43	48.3	62.9
Profondeur (m)	1.3	1.7	1.7	1.4	1.05

La position des pipelines a ensuite été repérée sur le site par méthode géoradar avec plusieurs profils successifs. Les positions des pipelines ont été reportées à la fois sur la carte d'électromagnétisme à faible nombre d'induction et sur les tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique.

L'acquisition géoradar à l'aide d'une antenne 200 MHz sur le profil test SMC L a été réalisé dans l'objectif de détecter le toit de la nappe. Au moment de l'acquisition, la nappe se situait à une profondeur de 8 m.

Un extrait du radargramme SMC L entre les abscisses 17.5 et 52 m est présenté sur la Figure 5-8.

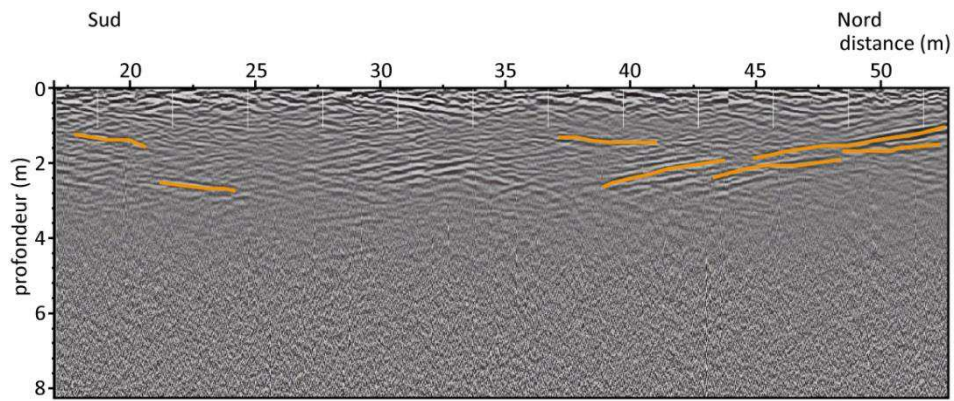


Figure 5-8 : Radargramme du profil SMC L avant migration. Les profondeurs sont les profondeurs réelles après migration. Des réflecteurs ont été marqués à l'aide de lignes orange.

Des réflecteurs relativement continus, présents sur des distances de quelques mètres se marquent jusqu'à 3 m de profondeur (Figure 5-8). Ces réflecteurs sont le plus souvent obliques. A partir de 3 m de profondeur, plus aucun réflecteur n'apparaît et le signal devient faible. Aucun réflecteur n'est visible au-delà de 3 m de profondeur qui puisse être lié à la présence de la nappe.

5.2.3. Sismique

5.2.3.1. Mise en œuvre

La sismique en ondes P et S est mise en œuvre sur le site afin de contraindre au mieux la géologie du site, et plus précisément la position des interfaces entre les différents horizons géologiques ainsi que dans un objectif de détection du toit de la nappe libre.

Le principe de la méthode de sismique réfraction en ondes P est présenté en Annexe 6. Afin de pouvoir caractériser un milieu multicouches, les différentes couches doivent pouvoir être considérées comme homogènes et isotropes et les interfaces doivent être inclinées de moins de 15° (Milsom, 2003). Ces deux conditions peuvent *a priori* être considérées comme respectées sur le site. Par ailleurs, les vitesses de propagation des ondes dans les différents milieux doivent être croissantes avec la profondeur (Milsom, 2003). Sur le site, l'induration des poudingues est décroissante avec la profondeur. La vitesse de propagation des ondes P est donc probablement décroissante avec la profondeur. Il est possible que la condition de croissance des vitesses sismiques avec la profondeur ne soit ainsi pas respectée, entraînant le problème dit « d'inversion de vitesse ».

Les profils ont également été acquis à l'aide d'un dispositif sismique en ondes S, qui permet l'analyse de la dispersion de la vitesse. Il est ainsi possible de savoir si le problème « d'inversion de vitesse » affecte le site.

Des profils de sismique ont été mis en œuvre en décembre 2012 en collaboration avec le laboratoire de l'UMR Sisyphe (UPMC). Ces profils ont été réalisés aussi bien à l'amont de la zone polluée qu'à l'aplomb de celle-ci (Figure 5-6). Les profils ont été acquis à l'aide de 72 géophones séparés par une distance intertrace de 1 m. Des tirs au marteau ont été réalisés tous les 2 m centrés entre deux géophones successifs sur le profil et en offset aux distances 0.5, 5, 10 et 15 m de part et d'autre des profils. Chaque tir a été répété 6 fois (6 stacks) afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

Le traitement des profils de sismique en ondes P a été réalisé à l'aide du logiciel Sardine (développé par l'Université de Grenoble) qui permet, à partir du pointé de la première onde, d'obtenir des profils de tomographie sismique à partir des principes présentés en Annexe 6.

Le traitement des profils sismique en ondes S a été réalisé au sein de l'UMR Sisyphe et ne sera pas développé dans le cadre de ce manuscrit.

5.2.3.2. Résultats

Des profils en ondes P et S ont été acquis sur le site (Figure 5-6). L'inversion des vitesses des ondes S permet d'obtenir l'ensemble des modèles équivalents de distribution des vitesses des ondes S selon la profondeur. Un exemple de modèles de vitesse des ondes S obtenu après inversion est présenté sur la Figure 5-9.

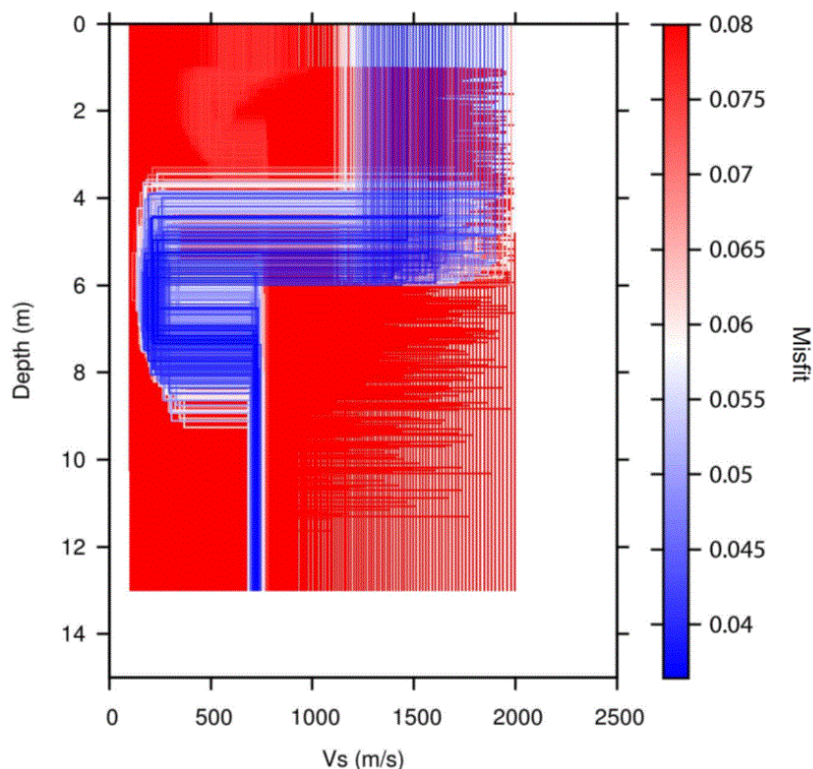


Figure 5-9 : Modèles de vitesse des ondes S obtenus après inversion (Pasquet, 2013).

Les vitesses de propagation des ondes S dans le milieu, de l'ordre de 1000-1500 m.s⁻¹ diminuent à partir d'une profondeur de l'ordre de 4 à 6 m de profondeur pour atteindre des vitesses inférieures à 500 m.s⁻¹ jusqu'à une profondeur d'environ 8 m puis les vitesses remontent ensuite à une vitesse d'environ 700 m.s⁻¹. Dans ce cas de figure, la sismique réfraction en ondes P s'avère inopérante puisque ces ondes ne peuvent se réfracter (Annexe 6). Le toit de la nappe n'a donc pas pu être repéré par la mise en œuvre de la méthode sismique.

5.2.4. Electromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction

5.2.4.1. Mise en œuvre

L'électromagnétisme à faible nombre d'induction a été mis en œuvre en mai 2012 sous forme de cartographie afin de différencier des zones qui présentent des conductivités différentes sur la tranche 0-6 m liées à la présence de la contamination. Le principal intérêt de cette méthode est sa rapidité de mise en œuvre, ce qui permet de couvrir de grandes superficies en un temps limité.

Après étalonnage de l'appareil EM31, celui-ci est utilisé en mode dipôle vertical, permettant d'atteindre une profondeur d'investigation d'environ 6 m. Des profils sont réalisés dans la direction est-ouest, avec un espacement de 5 m à l'amont et à l'aplomb de la zone contaminée ou

de 10 m à l'aval de la zone contaminée. Un GPS est relié au système d'acquisition afin que chaque point d'acquisition soit géolocalisé (Figure 5-10).

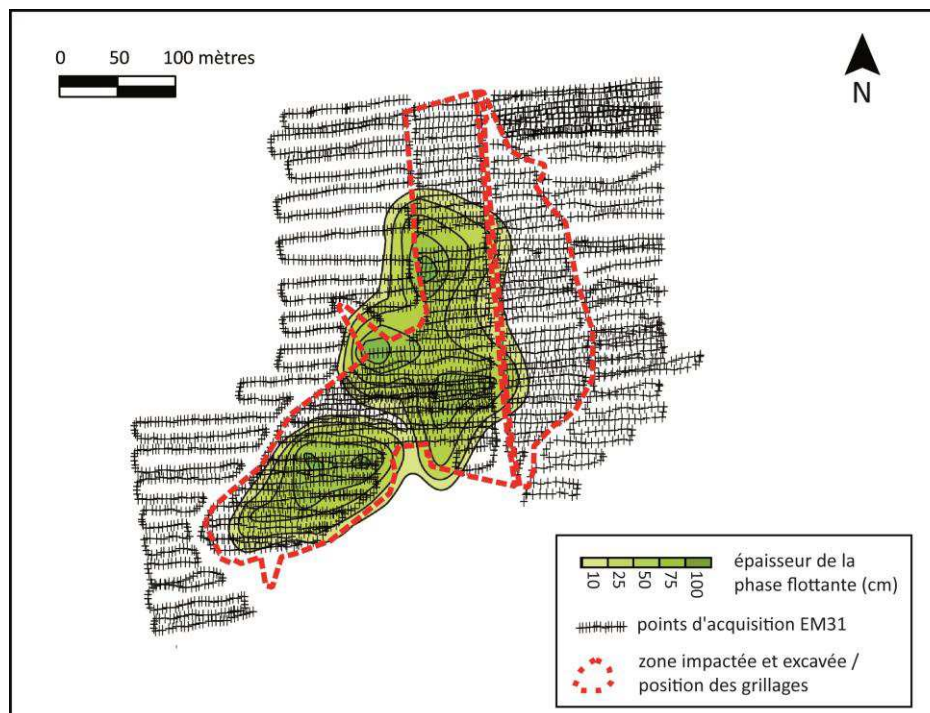


Figure 5-10 : Cheminement de la prospection EM31.

5.2.4.2. Résultats

Une cartographie électromagnétique a été réalisée sur une superficie de 13 ha (Figure 5-10) afin de différencier des zones qui présentent des conductivités différentes sur la tranche 0-6 m (Figure 5-11).

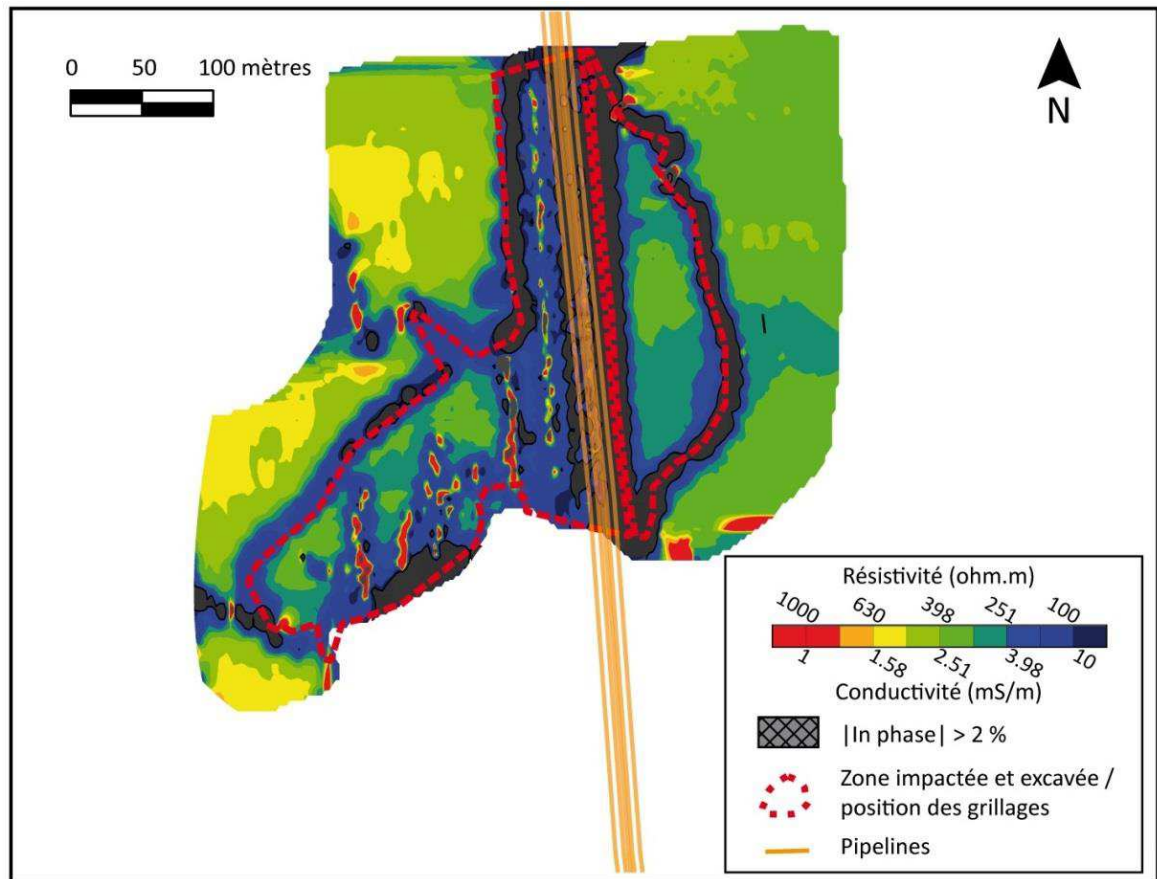


Figure 5-11 : Cartographie d'électromagnétisme en champ proche à faible nombre d'induction.

Les mesures dont la composante en phase est supérieure à 2 % ont servi de paramètre de filtrage : ces valeurs se retrouvent principalement au niveau des grillages métalliques qui délimitent la zone impactée et excavée (Figure 5-11). De fortes valeurs de composante en phase ont également été mesurées à l'aplomb des pipelines métalliques, de façon relativement continue dans la direction nord-sud. Des zones plus ponctuelles de fortes valeurs de composante en phase sont également observables, dû au passage à proximité des capots métalliques protégeant chaque piézomètre (Figure 5-4). Lorsque les valeurs de composante en phase sont inférieures à 2 %, les valeurs de conductivité/résistivité sont fiables et interprétables (McNeill, 1983). Dans la zone impactée et excavée, les valeurs de résistivités inférieures à 200 $\Omega.m$ semblent cependant toujours liées à la présence d'éléments métalliques (grillages, pipelines, capots des piézomètres).

La majeure partie de la zone située à l'intérieur des grillages présente des conductivités inférieures à 200 $\Omega.m$ (Figure 5-11). Cette méthode électromagnétique est particulièrement sensible à la présence d'éléments métalliques, omniprésents sur le site.

5.2.5. Tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique

5.2.5.1. Mise en œuvre

Compte tenu du nombre important d'éléments métalliques présents sur le site, pour chaque profil les points de contact des grillages avec le sol ont été supprimés en soulevant le grillage.

Acquisition des profils sur le terrain

L'acquisition de sept profils de résistivité et de chargeabilité (Figure 5-6) a été réalisée sur 13 jours répartis en trois campagnes d'acquisition. Les caractéristiques d'acquisitions ainsi que les protocoles employés sont résumés dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Résumé des acquisitions de résistivité et de chargeabilité ; 'a' est l'espace inter-électrodes le plus petit.

Profil	Date d'acquisition	Paramètre mesuré	Caractéristiques d'acquisition
SMC A	Mai 2012	Résistivité apparente et chargeabilité apparente	Wenner Schlumberger; a=2.5 m; Longueur=317.5 m
SMC B	Mai 2012	Résistivité apparente et chargeabilité apparente	Wenner Schlumberger; a=2.5 m; Longueur=237.5 m
SMC C	Mai 2012	Résistivité apparente et chargeabilité apparente	Wenner Schlumberger; a=2.5 m; Longueur=237.5 m
SMC D	Juin 2012	Résistivité apparente et chargeabilité apparente	Wenner Schlumberger Reverse; a=2.5 m; Longueur=317.5 m
SMC E	Juin 2012	Résistivité apparente et chargeabilité apparente	Wenner Schlumberger Reverse; a=2.5 m; Longueur=477.5 m
SMC F	Juin 2012	Résistivité apparente et chargeabilité apparente	Wenner Schlumberger Reverse; a=2.5 m; Longueur=237.5 m
SMC L	Décembre 2012	Résistivité apparente	Wenner Schlumberger; a=2.5 m; Longueur=157.5 m

Précautions prises pour les mesures de chargeabilité

Conformément aux préconisations développées dans le Chapitre 2.2.2.3., et pour réduire les effets de couplage électromagnétique, les tomographies de résistivité et chargeabilité électrique ont été réalisées à l'aide de câbles distincts pour l'injection et la mesure (Annexe 5). Un dispositif de 64 électrodes, espacées de 2.5 m a été utilisé. L'emploi de câbles séparés pour l'injection et la mesure conduit à avoir une alternance d'électrodes d'injection métalliques et d'électrodes de mesure impolarisables (Figure 5-12).

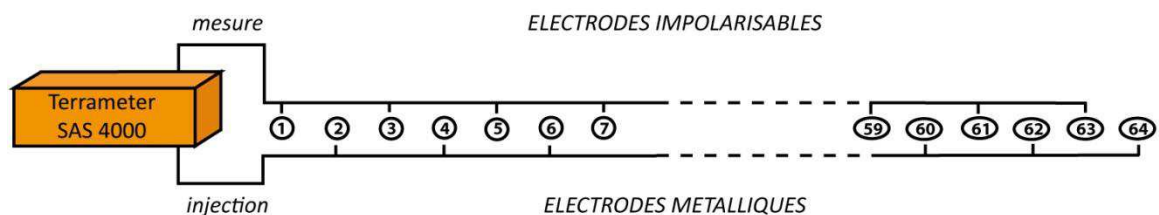


Figure 5-12 : Schéma de disposition des câbles d'injection et de mesure pour l'acquisition des tomographies de résistivité et chargeabilité.

Un dispositif particulier a été développé, dérivant du dispositif WS. Pour l'ensemble des mesures, une intensité d'injection maximale a été utilisée, de l'ordre de 100 mA sur le site d'étude, afin d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit possible. Des tests d'acquisition en utilisant trois stacks ont montré une variation sur les mesures de l'ordre de 0.6 %. Le nombre de stack a été limité à 1 afin de ne pas mesurer de polarisation résiduelle du milieu d'un stack au suivant.

Le temps d'acquisition d'une pseudo-section de 307 points de mesures avec un temps d'intégration de la courbe de décroissance de 8 s est de l'ordre de 5 h. Afin de réduire ce temps de mesure, deux solutions sont envisageables : (i) utiliser un dispositif WSR afin d'utiliser les possibilités multicanaux du Terrameter SAS 4000, et (ii) réduire le temps total d'intégration de la courbe de décroissance.

Comparaison des acquisitions en WS et WSR

Les protocoles WS et WSR ont été comparés sur un même profil, en utilisant les mêmes lignes d'électrodes pour l'injection et la mesure. L'objectif ici est de savoir si ces deux protocoles fournissent des résultats comparables, autant en termes de qualité des acquisitions (nombre de points anomaux par rapport au nombre de points acquis), qu'en termes de qualité des inversions réalisées à l'aide du logiciel Res2DInv (similitude des sections inversées, erreurs RMS associées et équivalence des modèles « max-min »).

Les paramètres d'injection et de mesure utilisés sont identiques : (i) injection de l'intensité maximale de 100 mA ; (ii) utilisation d'un temps total d'intégration de 8 s.

Un filtrage des données de résistivité et de chargeabilité a été effectué selon les critères décrits dans le Chapitre 2.1.3.5. Le pourcentage de points filtrés est équivalent pour les deux protocoles (Tableau 5-3) : (i) pour les données de résistivité, respectivement 2 et 3 % de données ont été filtrées pour le protocole WS et WSR, et (ii) pour les données de chargeabilité, respectivement 23 et 25 % de données ont été filtrées pour les protocoles WS et WSR.

Tableau 5-3 : Comparaison du filtrage des données de résistivité apparente et de chargeabilité apparente pour les protocoles WS et WSR.

Profil	Nombre de points acquis	Filtrage des données de résistivité apparente		Filtrage des données de chargeabilité apparente	
		Nombre de points	% par rapport au nombre de points acquis	Nombre de points	% par rapport au nombre de points acquis
Wenner Schlumberger	332	325	98	254	77
Wenner Schlumberger Reverse	333	322	97	249	75

Pour les deux types d'acquisition, les tomographies de résistivité (Figure 5-13a) permettent de distinguer deux couches : une couche de résistivités comprises entre 800 et 1400 $\Omega.m$ et d'une puissance d'environ 10 m surmonte une couche de résistivités inférieures à 500 $\Omega.m$. Des variations latérales de résistivité sont visibles au sein de la première couche, et se retrouvent de la même façon sur les deux acquisitions : à partir de l'abscisse 80 m, les résistivités diminuent et passent d'une valeur moyenne supérieure à 1000 $\Omega.m$ à des valeurs comprises entre 700 et 800 $\Omega.m$. Les erreurs RMS pour les deux types d'acquisitions sont comparables : 3.0 % pour le WS et 3.1 % pour le WSR.

Les tomographies de chargeabilité (Figure 5-13b) montrent des valeurs de chargeabilité de l'ordre de 20 ms au sein desquelles des anomalies de fortes chargeabilités (> 60 ms) apparaissent vers 10 m de profondeur : (i) aux abscisses entre 40 et 60 m, à 90 m et à 130 m pour le protocole WS ; (ii) aux abscisses 35 m, 50 m, 70 m, 90 m et 130 m pour le protocole WSR. Les profils de chargeabilité acquis à l'aide du protocole WSR montrent des anomalies de chargeabilité plus ponctuelles que celles des profils acquis à l'aide du protocole WS. Les erreurs RMS pour le protocole WSR (7.1 %) sont plus élevées que pour le protocole WS (4.5 %).

Les tomographies de chargeabilité normalisée (Figure 5-13 c) sont calculées à partir des valeurs de résistivité et chargeabilité inversées. Pour les deux protocoles, les valeurs de chargeabilité normalisée sont de l'ordre de 20 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$ en surface. A partir de 12 m de profondeur, les valeurs de chargeabilité normalisée augmentent jusqu'à 200 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$. Les sections de chargeabilités normalisées sont similaires pour les deux protocoles.

Il est à noter qu'à l'abscisse 130 m sur les profils, le log géologique indique des poudingues sur une puissance de 10 m qui surmontent des limons argileux. Selon Slater et Lesmes (2002), les fortes valeurs chargeabilité normalisée sont corrélées à des lithologies argileuses. Pour les deux protocoles, la limite poudingues-limons sableux se situe au niveau des valeurs 500 $\Omega.m$ et

180 $\mu\text{s}.\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$. Les valeurs de résistivités inférieures et de chargeabilités normalisées supérieures à ces valeurs peuvent *a priori* être associées aux lithologies limono-argileuses, sur le site.

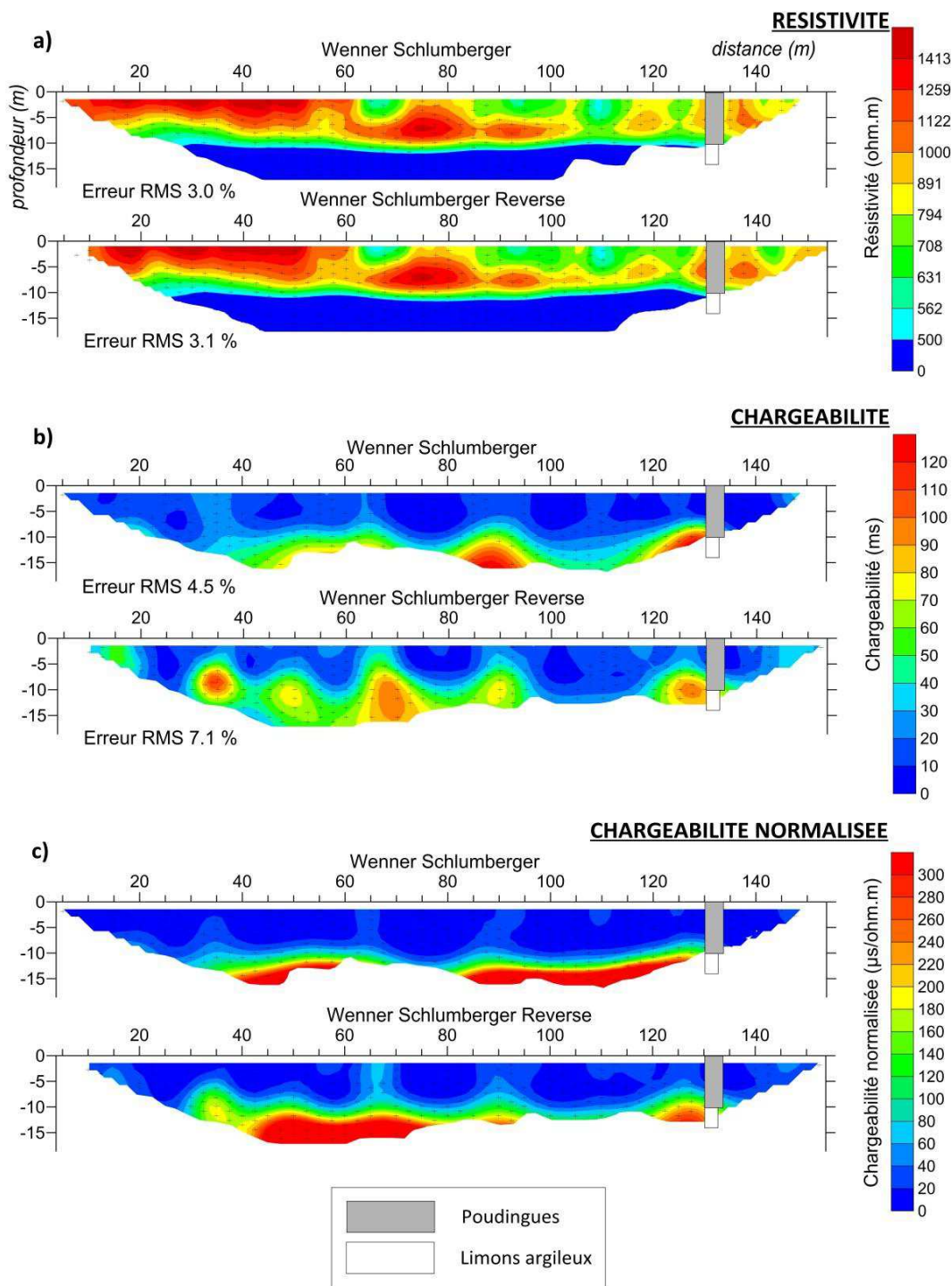


Figure 5-13 : Comparaison des résultats acquis à l'aide des dispositifs WS et WSR a) sections de résistivité b) sections de chargeabilité c) sections de chargeabilité normalisée. Les croix noires correspondent à la localisation (abscisse et pseudo-profondeur) des données.

Comparaison des acquisitions avec des temps totaux d'intégration de la courbe de décroissance de 2 et 8 s

L'autre possibilité pour réduire le temps d'acquisition d'une pseudo-section est de réduire le temps total d'intégration de la courbe de décroissance.

Les temps totaux d'acquisition de 2 et 8 s ont été comparés sur un même profil, en utilisant (i) les mêmes électrodes, (ii) le même protocole WS, et (iii) l'injection de l'intensité maximale possible de 100 mA.

Les erreurs RMS portant sur les inversions de tomographie de résistivité électrique réalisées avec Res2DInv pour les deux temps d'intégration sont de 2 %. Les tomographies de résistivité électrique montrent pour les deux temps d'intégration : une couche de résistivités supérieures à 800 $\Omega.m$ d'environ 10 m d'épaisseur surmonte une couche de résistivités inférieures à 300 $\Omega.m$.

Les erreurs RMS des inversions des tomographies de chargeabilité pour le temps d'intégration de 2 s est de 2 %, et de 8 % pour le temps d'intégration de 8 s. Pour les deux temps d'intégration, les chargeabilités sont de l'ordre de 20 ms en surface. Les valeurs de chargeabilité augmentent en profondeur jusqu'à atteindre 70 ms pour le temps total d'intégration de 8 s, tandis qu'elles atteignent 30 ms pour le temps d'intégration de 2 s.

Les tomographies de chargeabilité normalisée sont calculées à partir des valeurs inversées de résistivité et de chargeabilité. Pour le temps total d'intégration de 8 s, les premiers mètres montrent des valeurs de chargeabilité normalisée de l'ordre de 20 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$, tandis qu'en profondeur les valeurs augmentent jusqu'à atteindre 300 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$. Pour le temps d'intégration de 2 s, les premiers mètres montrent également une chargeabilité normalisée de 20 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$, tandis qu'en profondeur les valeurs n'atteignent que 100 $\mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$.

L'augmentation des valeurs de chargeabilité normalisée en profondeur se corrèle avec le passage des poudingues à des silts argileux. Les résultats acquis avec le temps d'intégration de 8 s sont considérés comme plus fiables que ceux acquis avec un temps d'intégration de 2 s malgré des erreurs RMS plus importantes pour le temps d'intégration de 8 s.

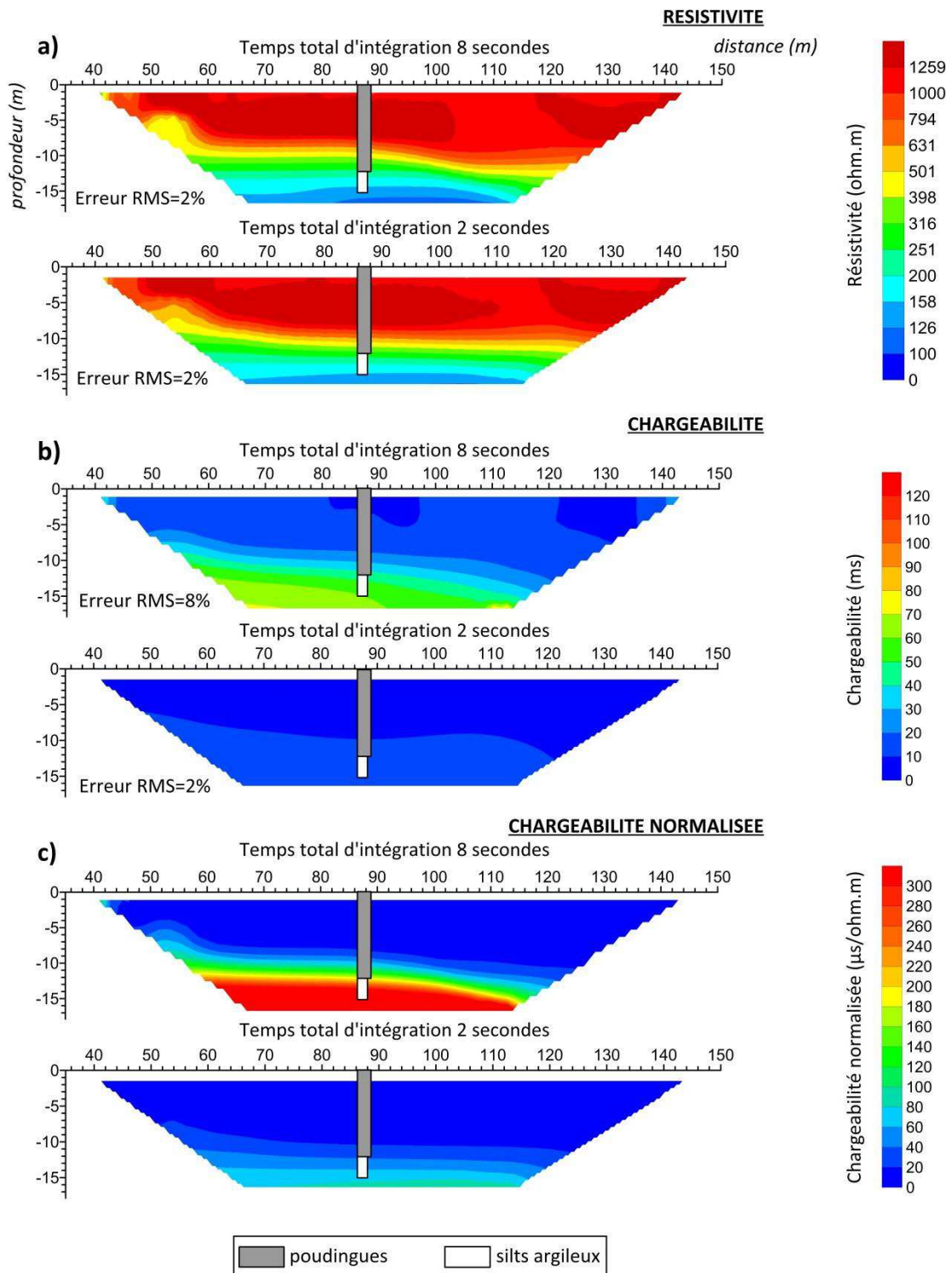


Figure 5-14 : Comparaison des résultats acquis avec des temps totaux d'intégration de 2 et 8 s a) sections de résistivité b) sections de chargeabilité c) sections de chargeabilité normalisée.

Les pseudo-sections de résistivité et de chargeabilité apparentes ont été inversées à l'aide des logiciels Res2DInv, Em1DInv et ERTLab (Chapitre 2.1.3.5). Les modèles issus de ces inversions ont été comparés afin de choisir le logiciel d'inversion le plus adapté.

Choix du logiciel d'inversion des tomographies de résistivité électrique

La pseudo-section de résistivité apparente sur laquelle a été réalisée l'inversion avec les différents logiciels est présentée sur la Figure 5-15a. Les pseudo-profondeurs ont été calculées à l'aide de la formule de Roy et Apparao (1971).

Les résultats des inversions avec les logiciels Res2DInv, Em1DInv et ERTLab, ainsi que les logs géologiques permettant un calage par rapport aux lithologies sont également présentés sur la Figure 5-15. Le temps nécessaire pour réaliser les inversions est de moins de 10 mn pour Res2DInv, près de 4 h pour Em1DInv et 2 h 30 mn pour ERTLab.

D'une façon générale, trois ensembles sont discernables sur les modèles issus des différentes inversions :

- une couche d'une épaisseur d'environ 10 m dont les résistivités sont supérieures à 1000 Ω .m aux abscisses sur le profil comprises entre 0 et 100 m puis entre 240 et 310 m ;
- aux abscisses sur le profil comprises entre 100 et 240 m, les résistivités varient entre 500 et 800 Ω .m sur une épaisseur de 5 m, puis une couche discontinue de résistivités supérieures à 1000 Ω .m est présente jusqu'à une profondeur de 10 m ;
- à partir de 10 m de profondeur, sur l'intégralité du profil, les résistivités sont inférieures à 500 Ω .m.

On peut cependant noter que le modèle issu de l'inversion Em1DInv est moins lissé que les autres modèles, faisant notamment apparaître des anomalies résistantes (600 Ω .m) de faible extension au sein de la couche plus conductrice profonde. De plus, l'épaisseur de la couche résistante en surface est également légèrement sous-estimée par rapport à celle du modèle issu de Res2DInv. La base de l'inversion pour Em1DInv étant en une dimension, la différence observée peut alors être expliquée par le fait que localement le terrain ne soit pas totalement adapté au traitement 1D latéralisé.

Le modèle issu de l'inversion ERTLab est le modèle le plus lissé. Sur les bords de la section, les résistivités chutent à des valeurs de moins de 500 Ω .m. De la même façon que pour le modèle issu de l'inversion Em1DInv, l'épaisseur de la couche résistante en surface est également légèrement sous-estimée par rapport à celle du modèle issu de Res2DInv. Des anomalies de faibles résistivités sont visibles tous les 5 m dans le premier mètre de la couche conductrice sur le modèle issu de l'inversion ERTLab.

Du point de vue de la corrélation avec les logs géologiques :

- le log situé à l'abscisse 80 m ne se corrèle correctement avec l'isovaleur 500 Ω .m d'aucun des modèles ;
- le log situé à l'abscisse 160 m se corrèle avec l'isovaleur 500 Ω .m pour les modèles issus de Res2DInv et ERTLab et l'isovaleur 260 Ω .m pour Em1DInv, l'isovaleur 500 Ω .m étant environ 4 m plus en surface ;
- le log situé à l'abscisse 245 m présente une bonne corrélation avec l'isovaleur 500 Ω .m pour tous les modèles.

Au vu (i) du temps nécessaire pour réaliser les inversions, (ii) de la corrélation avec les logs géologiques, et (iii) de l'absence d'anomalies ponctuelles non expliquées en surface, Res2DInv et Em1DInv semblent être les logiciels les plus pertinents pour l'inversion des pseudo-sections de résistivités apparentes.

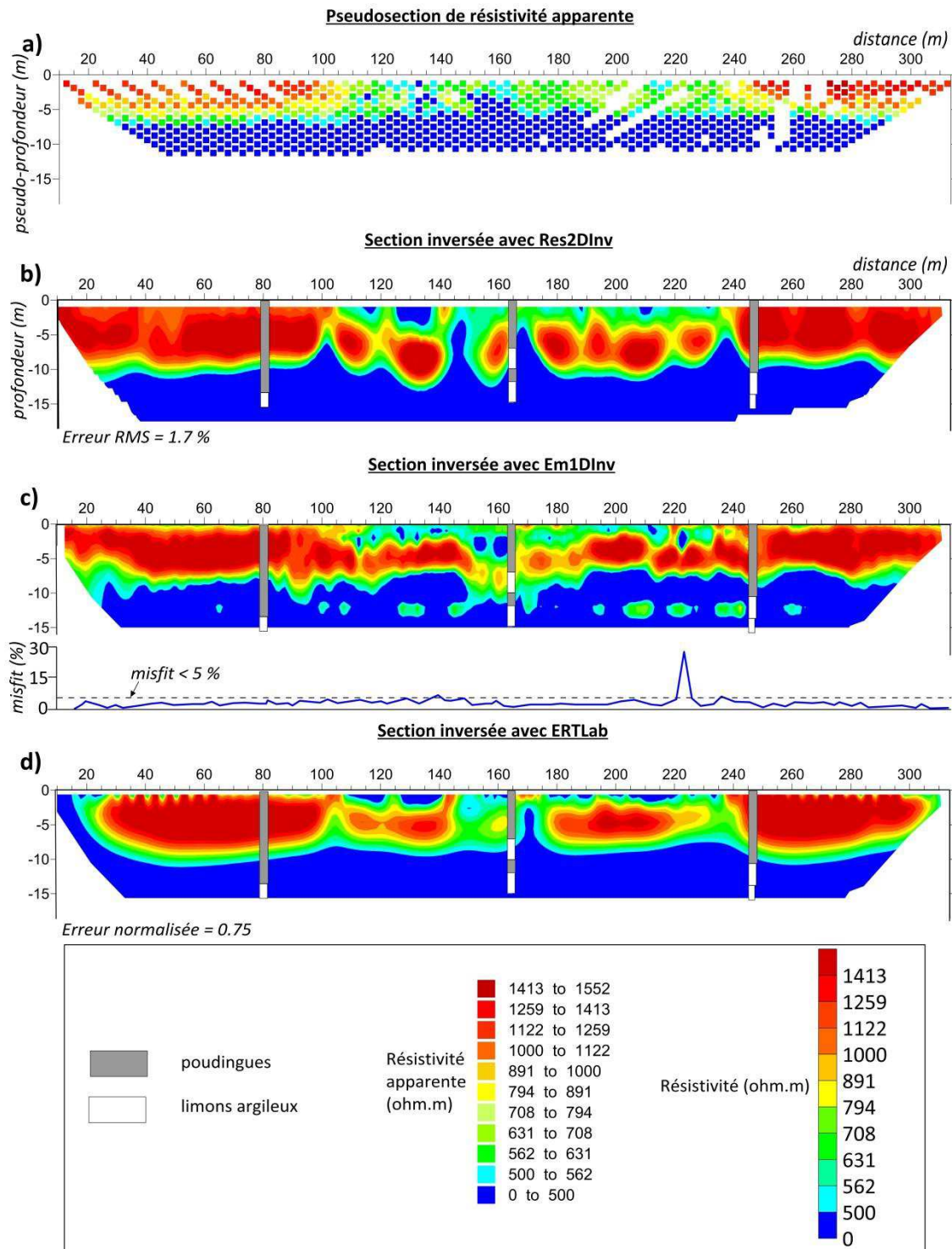


Figure 5-15 : a) Pseudo-section de résistivité apparente. Sections de résistivité inversée et erreurs associées pour les logiciels b) Res2DInv, c) Em2DInv et d) ERTLab.

Choix du logiciel d'inversion des tomographies de chargeabilité électrique

La pseudo-section de chargeabilité apparente utilisée pour l'inversion est présentée sur la Figure 5-16a. Les pseudo-profondeurs ont été calculées à l'aide de la formule de Roy et Apparao (1971). Les résultats des inversions avec les logiciels Res2DInv, Em1DInv et ERTLab, ainsi que les logs géologiques permettant un calage par rapport aux lithologies sont également présentés sur la Figure 5-16.

Les modèles de chargeabilité issus des trois inversions sont très différents :

- le modèle issu de Res2DInv peut être interprété en deux couches : une couche de chargeabilités inférieures à 50 ms dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 15 m en moyenne. Une couche de chargeabilités supérieures à 100 ms est visible en profondeur ; cette couche chargeable présente des remontées aux abscisses 100 m et 170 m sur le profil ;

- le modèle issu de Em1DInv montre une section où les chargeabilités sont inférieures à 50 ms. Les chargeabilités sont de l'ordre de 20-30 ms, et des anomalies discontinues de l'ordre de 50 ms sont visibles entre 3 et 4 m de profondeur ;

- le modèle issu de ERTLab présente une section de faibles chargeabilités (<50 ms) où des anomalies chargeables (>80 ms) sont visibles de façon discontinue entre 3 et 4 m de profondeur.

Du point de vue de la corrélation avec les logs géologiques, les logs montrent la présence de poudingues jusqu'à plus de 10 m de profondeur, surmontant des limons argileux. Les limons argileux comportant des éléments polarisables (Okay, 2011) à la différence des poudingues, les chargeabilités devraient être plus élevées en profondeur. Par ailleurs, la pseudo-section de chargeabilité apparente montre également de faibles chargeabilités (<50 ms) en surface et de fortes chargeabilités (>80 ms) en profondeur. Le seul modèle qui présente des chargeabilités en profondeur plus importantes que celles en surface est le modèle issu de Res2DInv.

Au vu (i) de la corrélation avec les logs géologiques, (ii) de la cohérence entre les modèles et la pseudo-section de chargeabilité apparente, Res2DInv semble être l'algorithme le plus pertinent pour l'inversion des pseudo-sections de chargeabilité apparente.

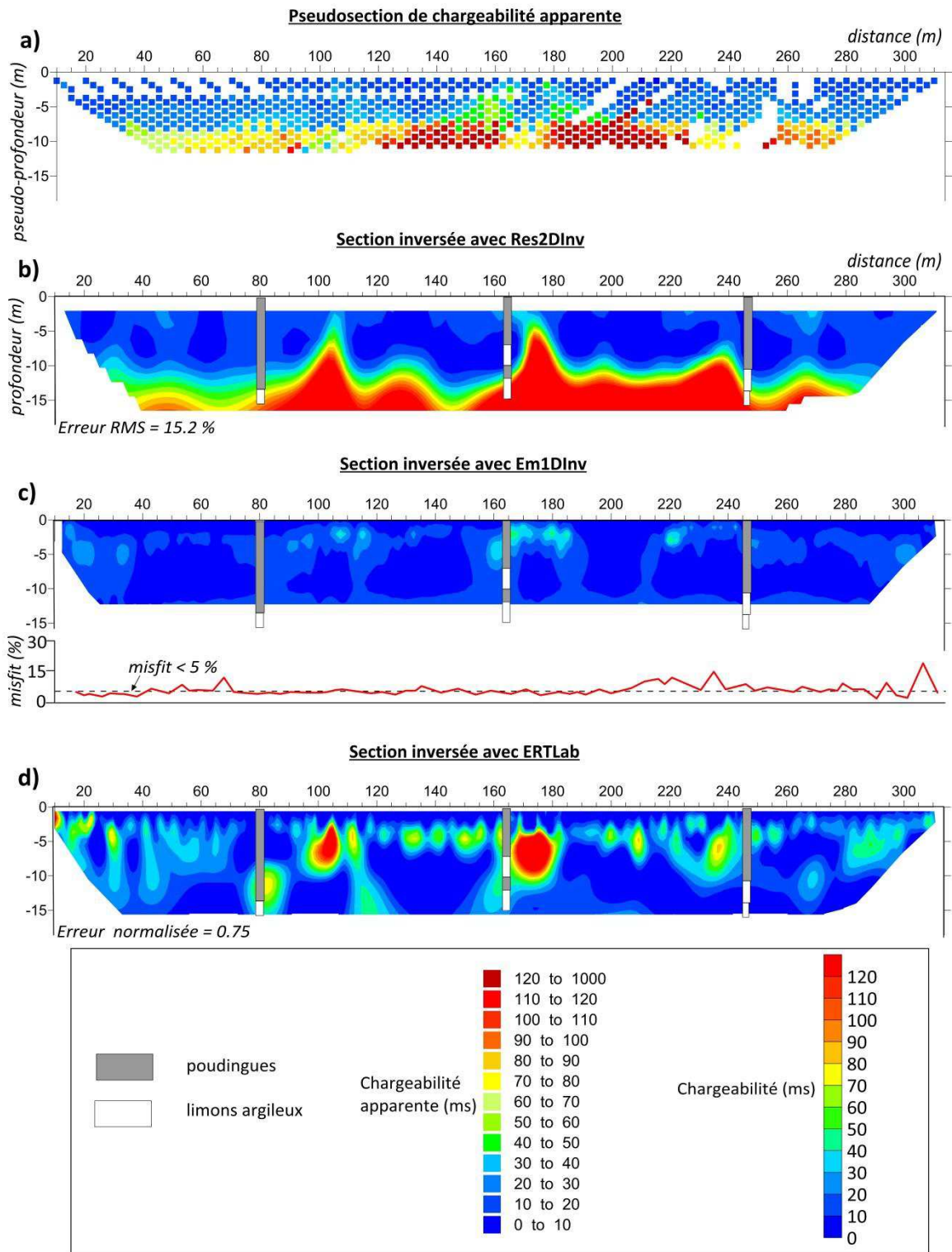


Figure 5-16 : a) Pseudo-section de chargeabilité apparente. Sections de chargeabilité inversée et erreurs associées pour les logiciels b) Res2DInv, c) Em2DInv et d) ERTLab.

En résumé, les profils de résistivité et de chargeabilité ont été acquis avec les spécificités suivantes :

- injection de l'intensité maximale possible, de l'ordre de 100 mA ;
- utilisation de câbles différents pour l'injection et la mesure ;
- utilisation d'électrodes impolarisables pour la mesure ;
- mesures à l'aide de dispositifs type WS (mai 2012 et décembre 2012) et WSR (juin 2012) ;
- mesures de chargeabilité avec un temps total d'intégration maximal, c'est-à-dire de 8 s.

Les pseudo-sections de résistivité et chargeabilité apparentes ont ensuite été inversées à l'aide du logiciel Res2DInv avec les caractéristiques suivantes : discrétisation par différences finies, minimisation avec une norme L2 et rapport de planéité fixé à 1.00., ce qui signifie qu'aucune anisotropie n'est induite dans le milieu.

5.2.5.2. Résultats

Filtrage et inversion des données

Les données de résistivité et de chargeabilité ont été filtrées selon les critères décrits dans les Chapitres 2.1.3.5 et 2.2.2.4. Entre 1 % et 18 % des données de résistivité ont été supprimées (Tableau 5-4). Après filtrage des courbes de décroissances, entre 2 et 32 % des données de chargeabilité ont été supprimées (Tableau 5-4). Une part importante des données de chargeabilité supprimées est située à une pseudo-profondeur supérieure à 7 m. Les pseudo-sections de résistivité et chargeabilité apparentes filtrées sont présentées en Annexe 7 et Annexe 8.

Après filtrage des données, certaines zones des pseudo-sections ont une densité de point nulle, principalement en profondeur. Ces zones peu contraintes, dont la sensibilité est inférieure à 0.3 (Annexe 9) n'ont pas été représentées sur les sections de résistivité et chargeabilité inversées.

Tableau 5-4 : Filtrage des tomographies de résistivité apparente et de chargeabilité apparente des profils SMCA à SMCL.

Profil	Nombre de points acquis	Filtrage des données de résistivité apparente		Filtrage des données de chargeabilité apparente	
		Nombre de points	% par rapport au nombre de points acquis	Nombre de points	% par rapport au nombre de points acquis
SMC A	859	807	94	776	90
SMC B	546	537	98	536	98
SMC C	572	542	95	528	92
SMC D	827	774	94	652	79
SMC E	1341	1236	92	914	68
SMC F	666	549	82	484	73
SMC L	330	328	99	x	x

Les erreurs RMS (différence quadratique moyenne entre les données et le modèle) des inversions Res2DInv sont présentées dans le Tableau 5-5. Les erreurs RMS pour l'inversion des profils de résistivité sont comprises entre 1.4 % pour le profil SMC E et 8.4 % pour le profil SMC D. Les erreurs pour l'inversion des profils de chargeabilité sont comprises entre 6.5 % pour le profil SMC D et 15.2 % pour le profil SMC A. Les erreurs de moins de 10 % sont considérées comme satisfaisantes et les erreurs de plus de 10 % sont considérées comme moyennement satisfaisantes. Cependant, pour l'ensemble des profils, la distribution des résistivités après inversion est cohérente avec celle observée sur les pseudo-sections (Annexe 7).

Tableau 5-5 : Erreurs RMS associées aux inversions Res2DInv pour les profils SMC A à SMC L.

Profil		SMC A	SMC B	SMC C	SMC D	SMC E	SMC F	SMC L
Erreur RMS (%)	Résistivité	1.7	3.3	2.2	8.4	1.4	1.5	1.7
	Chargeabilité	15.2	12.1	14.1	6.5	6.9	6.9	x

Résultats

Les logs géologiques sont superposés aux résultats de tomographie pour faciliter l'interprétation. Les niveaux piézométriques ne sont pas indiqués sur les sections inversées, le niveau piézométrique n'étant pas connu précisément en raison du dispositif de remédiation présent sur le site (partie 5.1.3.2.).

Les tomographies de résistivité (Figure 5-17) permettent de définir deux couches : la première de résistivité supérieure à 500 Ω .m, d'une puissance comprise entre 8 et 12 m, surmonte une couche de résistivité inférieure à 500 Ω .m.

La couche résistante montre un comportement différent entre la zone impactée par la descente gravitaire de pétrole en 2009 qui a ensuite été excavée sur quelques décimètres et la zone non impactée. L'extension de la zone impactée est indiquée par le trait violet tireté au-dessus des profils présentés sur la Figure 5-17, soit des abscisses 106 à 240 m sur SMC A, 110 à 237.5 m sur SMC B, 35 à 237.5 m sur SMC C, 84 à 218 m sur SMC D, 141 à 371 m sur SMC E et 65 à 169 m sur SMC F. Dans la zone impactée, les résistivités sont globalement inférieures à 800 Ω .m sur les 5 premiers mètres de profondeur. Puis, entre 5 et 10 m de profondeur une couche discontinue présente des résistivités supérieures à 1000 Ω .m. En dehors de la zone impactée, les résistivités sont supérieures à 1000 Ω .m sur une épaisseur de 10 m environ. L'épaisseur de cette couche résistante varie entre 8 m d'épaisseur à l'ouest du profil SMC B ou à l'est du profil SMC E et 12 m à l'ouest des profils SMC A, SMC D et SMC E.

La couche d'une résistivité inférieure à 500 Ω .m, apparaît à environ 10 m de profondeur sur l'ensemble des profils. L'isovaleur 500 Ω .m se corrèle avec l'apparition des limons argileux

pour la majorité des logs géologiques disponibles. Pour quelques logs géologiques, l'apparition des limons argileux ne se corrèle pas avec cette valeur de résistivité : sur le log situé à 80 m sur le profil SMC A, les limons apparaissent à 14 m de profondeur tandis que l'isovaleur 500 Ω .m se situe à 10 m de profondeur. L'épaisseur de la couche résistante issue de l'inversion semble sous-estimée. Pour les logs situés à 135 et 145 m sur le profil SMC D et 160 m sur le profil SMC E, les profondeurs du toit des limons argileux ne se corrèlent pas non plus avec l'isorésistivité 500 Ω .m. Cependant, ces logs se situent à une distance orthogonale de plus de 10 m par rapport au profil : l'absence de calage peut être due à une variation latérale de la position du toit des limons argileux.

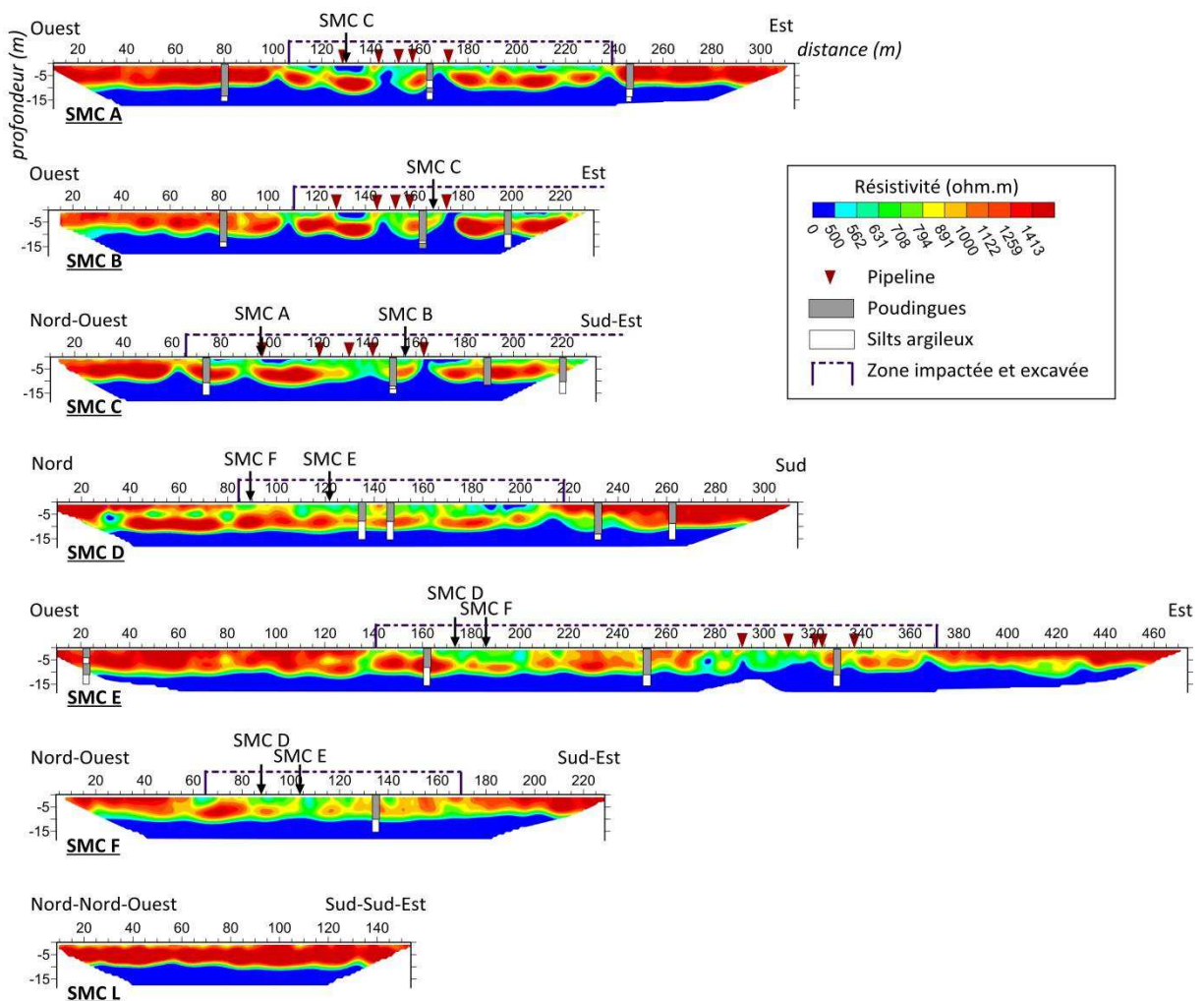


Figure 5-17 : Sections de résistivité vraie des profils SMC A à SMC L.

Sur les sections de résistivité, les données situées à une profondeur comprise entre 0 et 10 m peuvent être considérées comme appartenant à la même couche résistante. Ces données inversées ont été extraites de l'ensemble des sections, moyennées en chaque point (x,y), puis interpolées sous le logiciel Surfer afin d'être représentées sur une carte présentée sur la Figure 5-18.

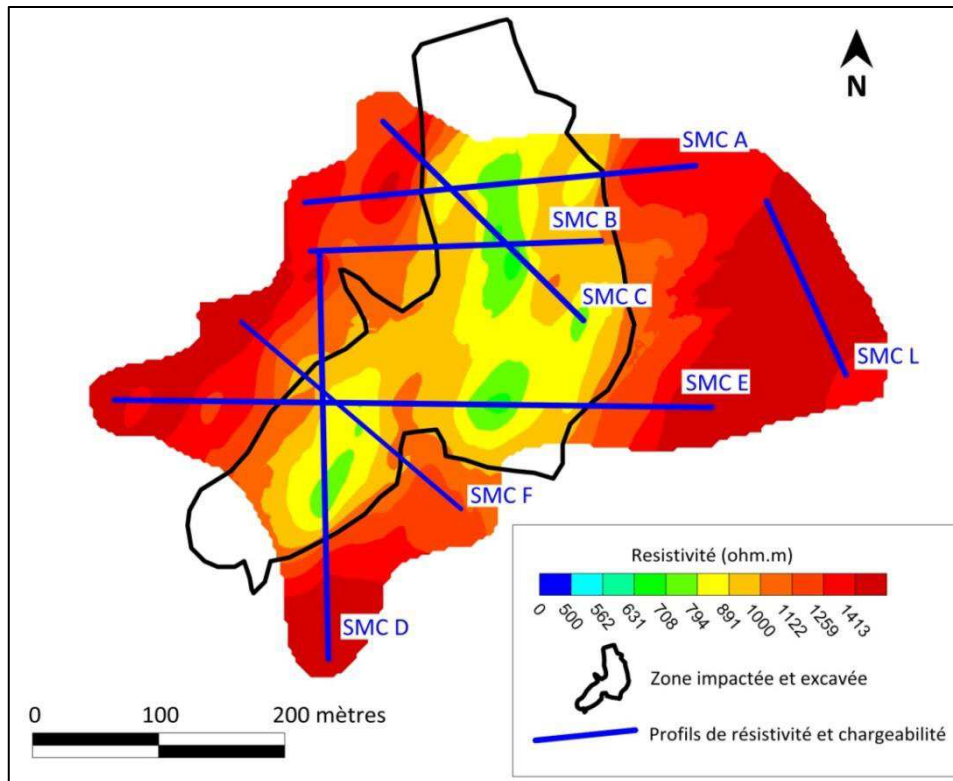


Figure 5-18 : Carte des résistivités moyennes du site 1 sur l'épaisseur 0-10 m issue de l'interpolation des sections de résistivité inversée.

A l'intérieur de la zone impactée et excavée, les résistivités moyennes sont comprises entre 700 et 1000 Ω .m tandis qu'à l'extérieur de la zone impactée, les résistivités sont supérieures à 1000 Ω .m. Une diminution de l'ordre de 20 % affecte les résistivités des dix premiers mètres dans la zone impactée.

Les profils de chargeabilité sont présentés sur la Figure 5-19.

D'après les profils SMC A, SMC B et SMC C, il est possible de définir deux couches : (i) la première d'une chargeabilité inférieure à 20 ms d'une épaisseur variable comprise entre 5 et 15 m (ii) la seconde d'une chargeabilité supérieure à 100 ms. Sur le profil SMC C, de fortes chargeabilités (> 100 ms) s'individualisent sous forme d'anomalies aux abscisses 140 et 165 m sur le profil, à des profondeurs comprises entre 5 et 10 m.

Les profils SMC D, SMC E et SMC F font apparaître des résultats moins tabulaires, avec des chargeabilités de 20 ms dans lesquelles des anomalies ponctuelles de fortes chargeabilités (> 100 ms) apparaissent, principalement entre 10 et 15 m de profondeur.

La géologie étant relativement tabulaire sur tout le site (Figure 5-1) et la contamination présentant à la fois la même origine et la même dynamique, la différence d'agencement des chargeabilités entre les profils SMC A, SMC B, SMC C et les profils SMC D, SMC E, SMC F

peut provenir : (i) de la période de mesure différente, certaines mesures ont été réalisées en mai et d'autres en juin (ii) de l'utilisation de protocoles différents (Tableau 5-2). La comparaison des profils acquis avec le protocole WS et WSR montrait en effet des différences notables au niveau des sections de chargeabilité (Figure 5-13). Cependant, les sections de chargeabilité normalisée étant comparables, les deux protocoles, WS et WSR, ont été employés.

Un résultat important également est l'absence de modification des chargeabilités sur chaque profil selon que l'on se trouve à l'aplomb de la zone contaminée (trait tireté violet sur la Figure 5-19) ou en dehors : ni la gamme des valeurs de chargeabilité ni la géométrie des anomalies n'évoluent entre ces zones.

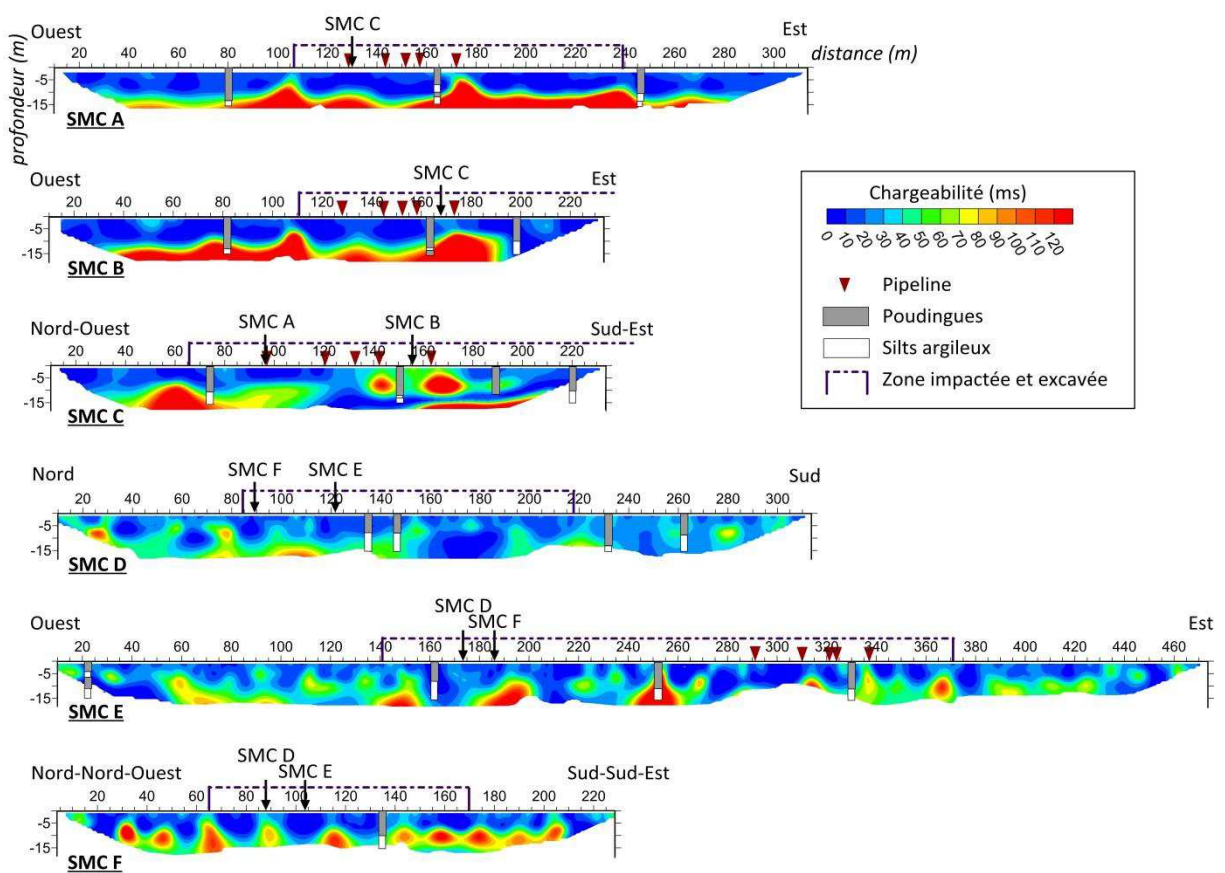


Figure 5-19 : Sections de chargeabilité vraie des profils SMC A à SMC F.

Les mesures de résistivité et de chargeabilité inversées ont permis de calculer les chargeabilités normalisées sur les sections (Figure 5-20). Les sections de chargeabilité normalisée permettent d'identifier deux couches : une couche pour laquelle la chargeabilité normalisée est inférieure à $20 \mu\text{s}.\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$, d'une puissance comprise entre 5 et 15 m ; et une couche pour laquelle la chargeabilité normalisée est supérieure à $100 \mu\text{s}.\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Les logs géologiques montrent une bonne corrélation entre l'isovaleur $100 \mu\text{s}.\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ et l'apparition des limons argileux, ce qui est en adéquation avec les travaux de Slater et Lesmes

(2002). Pour les logs situés à 135 et 145 m sur le profil SMC D et 160 m sur le profil SMC E, la corrélation entre l'apparition des limons argileux et l'isovaleur $100 \mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ est moins bonne.

Des anomalies de chargeabilité normalisée sont observables à 140 et 170 m sur le profil SMC C. Au vu de la tabularité des horizons géologiques, il est peu probable que ces anomalies soient liées à la présence de lithologies argileuses. L'origine de ces anomalies n'a pas pu être identifiée.

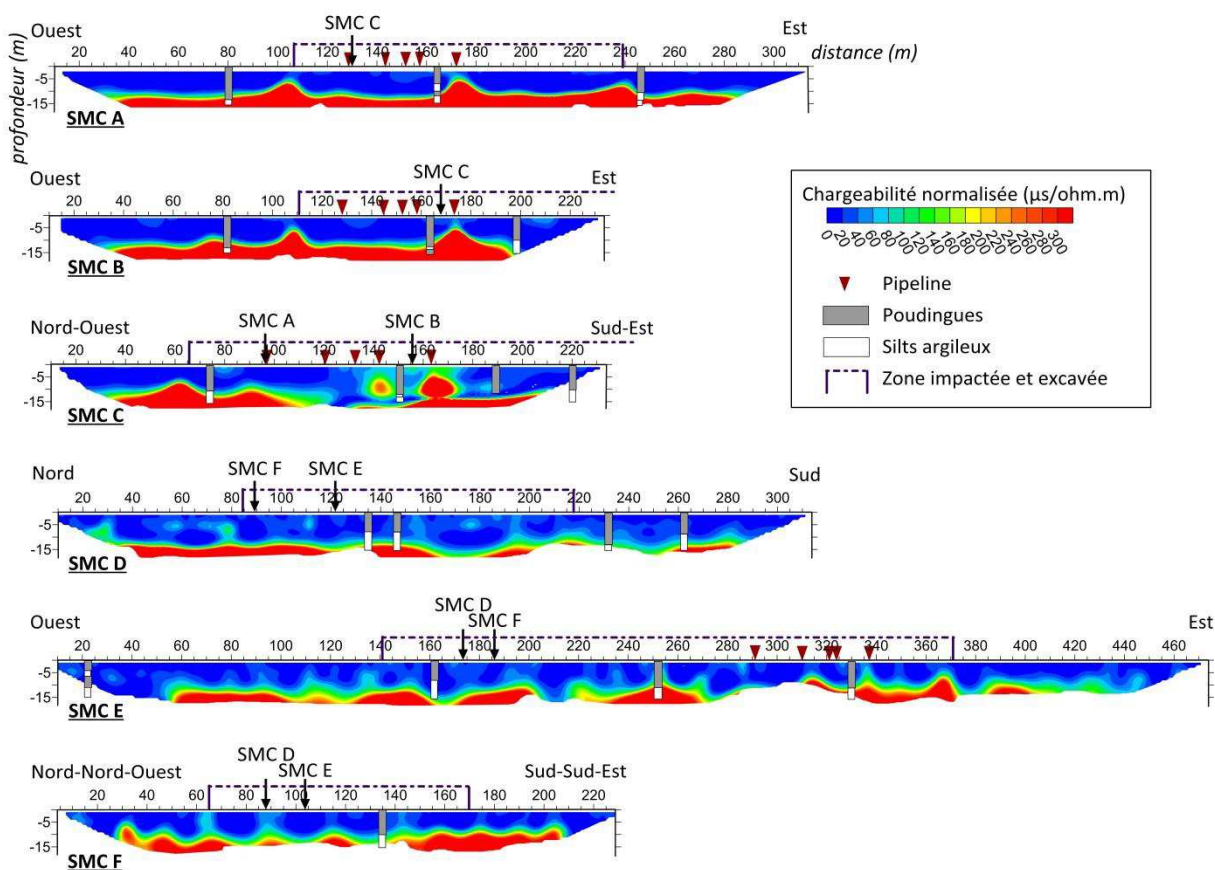


Figure 5-20 : Sections de chargeabilité normalisée des profils SMC A à SMC F.

Les profils de chargeabilité et de chargeabilité normalisée ne montrent pas de différence entre la zone contaminée et la zone non contaminée. Les sondages de PPS sont complémentaires des tomographies de PPT puisqu'ils permettent d'apporter des informations fréquentielles susceptibles d'être sensibles à la présence d'une pollution hydrocarbonée (Abdel Aal *et al.*, 2006).

5.2.6. Sondages de PPS

5.2.6.1. Mise en œuvre

En complément des mesures de tomographie de résistivité et chargeabilité, l'objectif des sondages de PPS est de définir plus précisément la réponse géoélectrique des hydrocarbures à

différents stades de dégradation. Pour cela, quatre sondages de PPS ont été implantés (Figure 5-6) : (i) en amont de la contamination : PPS2, (ii) à l'aplomb de la contamination : PPS1 et PPS3, et (iii) à l'aval de la contamination : PPS4. Les sondages de PPS ont été mis en œuvre au niveau des zones les plus tabulaires reconnues sur les tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique.

Le matériel et les précautions prises pour les mesures sont détaillés dans la partie 2.2.3.2.

Les sondages de PPS ont été réalisés en juin 2012, sur une gamme de fréquences allant généralement de 22 mHz à 20 kHz. Pour les quadripôles pour lesquels AB=5 m et AB=60 m, les mesures ont été réalisées sur une gamme de fréquence plus large (~1 mHz-12 kHz) afin de mieux contraindre le comportement du milieu à basse fréquence (Tableau 5-6). En tenant compte de l'installation et de la calibration, chaque sondage a été réalisé en 15 h environ.

Tableau 5-6 : Récapitulatif des mesures PPS réalisées sur le site 1 : distance AB et MN du quadripôle et fréquence minimale *f_{min}* mesurée pour chaque quadripôle.

PPS1			PPS2			PPS3			PPS4		
AB (m)	MN (m)	<i>f_{min}</i> (mHz)	AB (m)	MN (m)	<i>f_{min}</i> (mHz)	AB (m)	MN (m)	<i>f_{min}</i> (mHz)	AB (m)	MN (m)	<i>f_{min}</i> (mHz)
0.9	0.3	11	0.9	0.3	22	0.9	0.3	22	0.9	0.3	1000
0.9	0.3	45	1.5	0.3	22	1.5	0.3	22	1.5	0.3	22
1.5	0.3	22	1.5	0.3	22	2	0.3	22	2	0.3	22
3	0.3	22	3	0.3	22	3	0.3	22	3	0.3	22
5	0.3	22	5	0.3	22	3	1	22	3	1	22
5	1	5	5	1	5	5	1	5	5	1	5
7	1	22	7	1	22	8	1	22	8	1	22
10	1	22	10	1	22	13.2	1	22	13.2	1	22
15	1	22	15	1	22	13.2	4	22	13.2	4	22
20	1	22	20	1	22	20	4	22	20	4	22
20	2	22	20	2	22	30	4	22	30	4	22
30	2	22	30	2	22	50	4	22	30	8	22
40	2	22	40	2	22	50	8	22	50	8	22
50	2	22	40	4	22	60	8	1	60	8	1
50	4	22	50	4	22	80	8	22	80	8	22
60	4	1	60	4	22	80	14	22	132	8	22
80	4	22	60	8	1	132	8	22	132	14	22
100	4	22	80	8	22	132	14	22	180	14	22
100	8	11	120	8	22	180	14	5	250	14	22
120	8	22	120	14	22	250	14	22			
140	8	22	180	14	5						
			250	14	22						

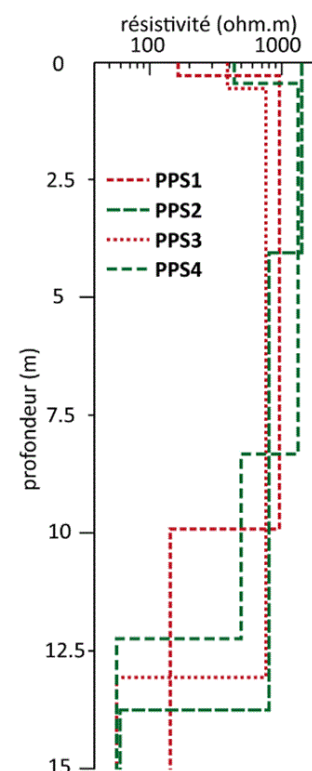
5.2.6.2. Résultats

Résultats en termes de résistivité

Pour chaque sondage, les données de résistivité à 1 Hz ont été extraites et inversées à l'aide du code QWSELN. Les résultats des inversions sont fournis dans le Tableau 5-7. Les modèles équivalents sont présentés en Annexe 11.

Tableau 5-7 : Modèles de résistivité issus de l'inversion QWSELN pour les sondages PPS1 et PPS3 (zone contaminée), PPS2 et PPS4 (zone non contaminée)

Sondage	Erreur (%)	Numéro de la couche	Résistivité (ohm.m)	Epaisseur (m)	Profondeur (m)
PPS1	14.8	1	182	0.12	/
		2	970	9.75	0.12
		3	131	/	9.87
PPS2	4.6	1	1360	4.07	/
		2	765	9.7	4.07
		3	56	/	13.77
PPS3	5.4	1	290	0.6	/
		2	740	12.36	0.6
		3	54	/	12.96
PPS4	7.6	1	434	0.52	0.52
		2	1338	7.79	0.52
		3	479	3.93	8.31
		4	55	/	12.24



L'inversion en une dimension permet dans les zones suffisamment tabulaires d'affiner la définition du nombre de couches composant le milieu. Il s'avère que l'inversion 1D met en évidence trois couches alors que deux étaient identifiables à partir des inversions de tomographie de résistivité électrique. Ces résultats ne sont cependant pas en contradiction puisque les deux couches du modèle en une dimension présentent des résistivités équivalentes à la première couche du modèle en deux dimensions.

Sur les 10 premiers mètres, pour les sondages réalisés à l'aplomb de la zone contaminée (PPS1 et PPS3) les résistivités sont inférieures à 1000 Ω .m tandis que pour les sondages réalisés en dehors de la zone contaminée (PPS2 et PPS4) les résistivités sont supérieures à 1000 Ω .m.

Aux profondeurs supérieures à 13 m, les sondages PPS2, PPS3 et PPS4 montrent des résistivités comprises entre 50 et 60 Ω .m, tandis que le sondage PPS1 montre des résistivités légèrement plus élevées, de l'ordre de 100 Ω .m.

Ces résultats sont cohérents avec les sections de résistivité qui mettent en évidence (i) une couche conductrice en profondeur, et (ii) des résistivités dans les premiers mètres plus faibles dans la zone contaminée qu'en dehors.

Les résultats issus de ces inversions ont été utilisés comme paramètres d'entrée pour les inversions Cr1DInv développées plus loin.

Résultats en termes de déphasage

Le sondage PPS1 (Figure 5-21) montre une augmentation du déphasage avec l'augmentation de la taille du dispositif (distance AB), et de ce fait avec l'augmentation de profondeur d'investigation, jusqu'à la distance AB=120 m (ou AB/2=60 m). Malgré l'optimisation de la configuration des câbles pour diminuer les effets de couplage, ces derniers sont visibles à partir de 10 Hz pour l'espacement AB=0.9 m. Ces effets de couplage apparaissent dans les données brutes pour des fréquences de plus en plus basses avec l'augmentation de la taille du dispositif, pour affecter l'ensemble du spectre pour l'espacement AB=250 m. Le sondage a été réalisé à proximité du passage des pipelines (Figure 5-6), avec une direction d'extension perpendiculaire à ceux-ci. Les pipelines étant métalliques, il est possible qu'une partie du courant se déplace non par des courants résistifs et capacitifs mais également par des courants inductifs, bruyant considérablement les mesures. Le programme Cr1DInv ne prenant pas en compte des inducteurs autres que les câbles, le nombre de point exploitable à basse fréquence est trop restreint pour être exploitable. Les mesures de déphasage du sondage PP1 n'ont donc pas donné lieu à une inversion Cr1DInv.

Les sondages PPS2, PPS3 et PPS 4 indiquent un fort effet de couplage à partir de 100 Hz pour l'ensemble des quadripôles (Annexe 10). Pour les quadripôles de plus petite dimension, l'effet de couplage semble affecter les données de déphasage à partir de 10 Hz (AB<10 m), voire 1 Hz (AB<2 m). Le sondage PPS2 (Figure 5-22) montre une augmentation du déphasage avec l'augmentation de la taille du dispositif (distance AB), et de ce fait avec l'augmentation de la profondeur d'investigation, jusqu'à la distance AB=250 m (ou AB/2=125 m). Aux basses fréquences (< 100 Hz), un pic de déphasage à 0.2 Hz est noté : il existe pour AB=40 m avec une amplitude de 11 mrad pour atteindre 21 mrad pour AB=180 m. L'augmentation de l'amplitude du déphasage avec la profondeur peut être rapprochée de l'augmentation de la chargeabilité m et de l'exposant c du modèle Cole-Cole (Cole et Cole, 1941 ; Okay, 2011) ce que traduirait une augmentation de la fraction fine des éléments polarisables ainsi que d'une largeur moindre de la distribution de taille de grains (Vanhala, 1997).

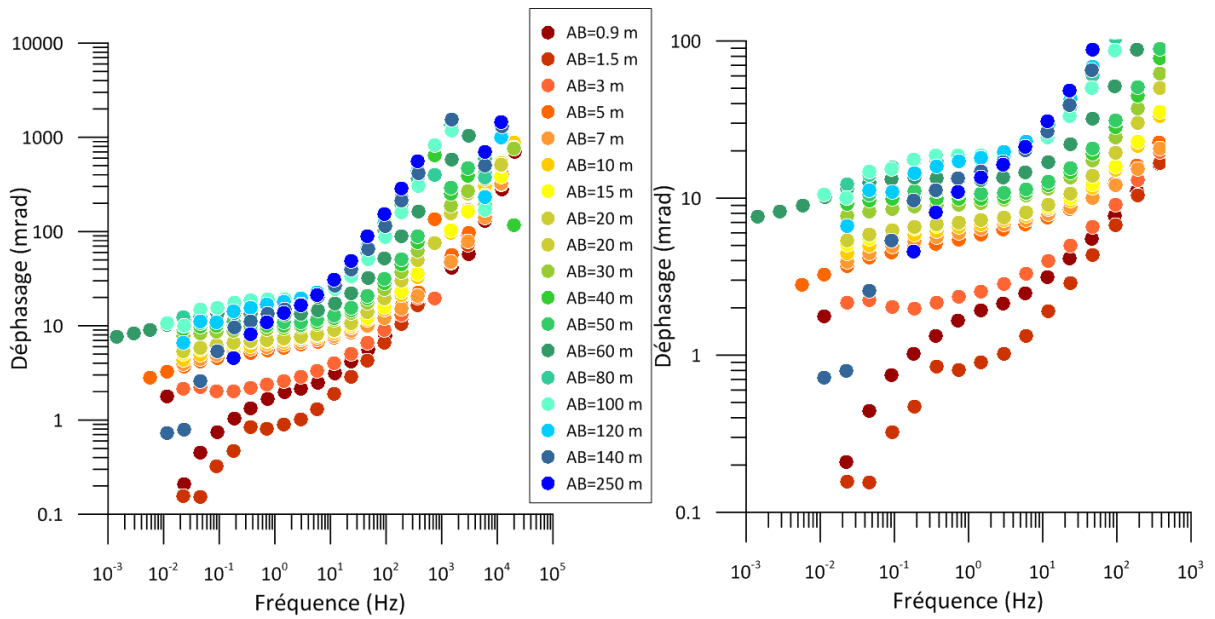


Figure 5-21 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS1.

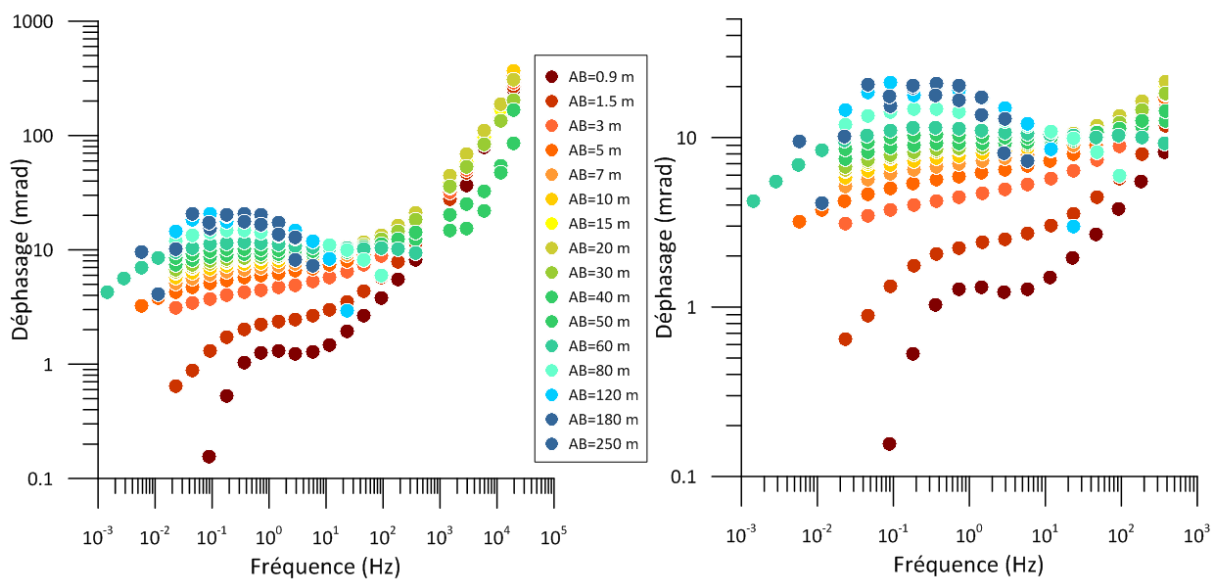


Figure 5-22 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS2

Les spectres de déphasage obtenus pour les sondages PPS3 et PPS4 montrent une évolution similaire à celle décrite pour le sondage PPS2. Les résultats relatifs aux sondages PPS3 et PPS4 sont fournis en Annexe 10.

Dans l'objectif de comparer les résultats acquis dans la zone non contaminée et dans la zone contaminée, deux sondages ont été comparés en détail.

Comparaison des sondages PPS2 et PPS3

Les données des sondages PPS2 et PPS3 ont été comparés afin de différencier la réponse PPS de la zone non contaminée (PPS2) de la réponse PPS de la zone contaminée (PPS3).

La Figure 5-23 présente la résistivité et le déphasage à 1 Hz pour les sondages PPS2 et PPS3 ainsi que le résultat de l'inversion de la résistivité en trois couches. Les résultats d'inversion montrent une diminution des résistivités sur la première dizaine de mètre pour PPS3 comparé à PPS2. Le déphasage en fonction de la fréquence montre une augmentation jusqu'à la distance $AB/2=60$ m, passant de 5 mrad à plus de 15 mrad pour les deux sondages. Cette évolution est à mettre en relation avec la présence de limons argileux en profondeur. Ces éléments polarisables sont susceptibles d'augmenter le déphasage à 1 Hz (Okay, 2011).

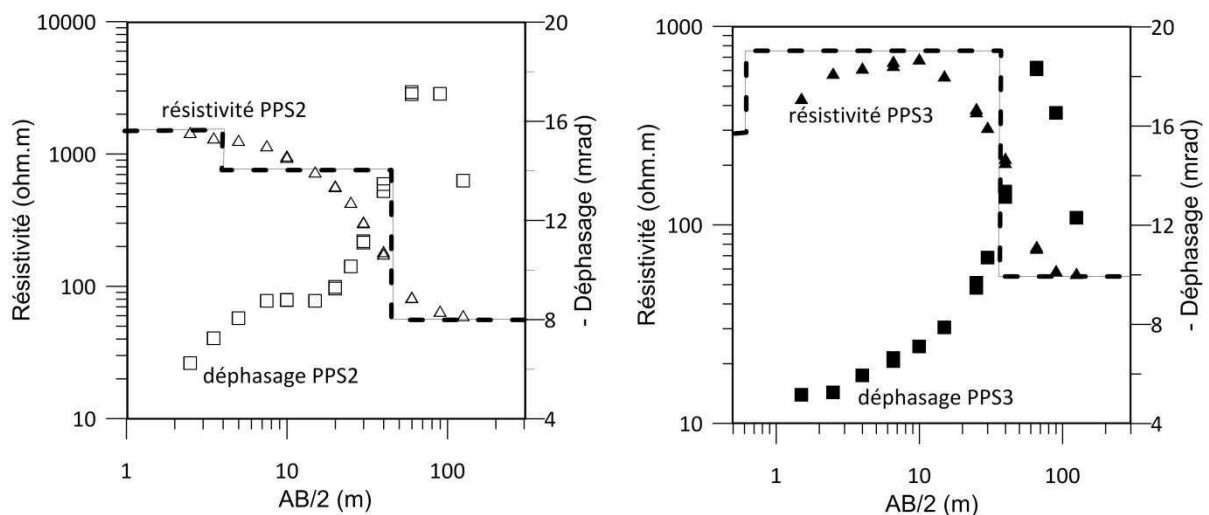


Figure 5-23 : Résistivité et déphasage en fonction de la distance $AB/2$ pour les sondages PPS2 et PPS3. Les traits pointillés représentent les modèles de résistivités inversées.

La Figure 5-24 présente les spectres des paramètres apparents de résistivité, de déphasage et de conductivité en quadrature pour les deux sondages PPS2 et PPS3 pour la distance $AB/2=10$ m pour les fréquences inférieures à 100 Hz. La distance $AB/2=10$ m représente une profondeur d'investigation autour de 5 m, ce qui correspondrait à la profondeur de la zone résiduelle. Les valeurs de résistivité apparente sont 35 % plus faibles pour PPS3 situé dans la zone contaminée que pour PPS2 situé à l'amont de la zone contaminée. Les conductivités en quadrature apparentes montrent quant à elles une différence de moins de 10 % entre les deux sondages. Les mesures de déphasage prennent en compte à la fois la conductivité en phase et la conductivité en quadrature. Au vu de l'absence d'évolution des valeurs de conductivité en quadrature apparente entre les sondages PPS2 et PPS3, la variation des valeurs de déphasage apparent entre ces deux sondages semble principalement liée à la variation des valeurs de

résistivité apparente. Aucun pic de déphasage n'est clairement identifiable pour les deux sondages.

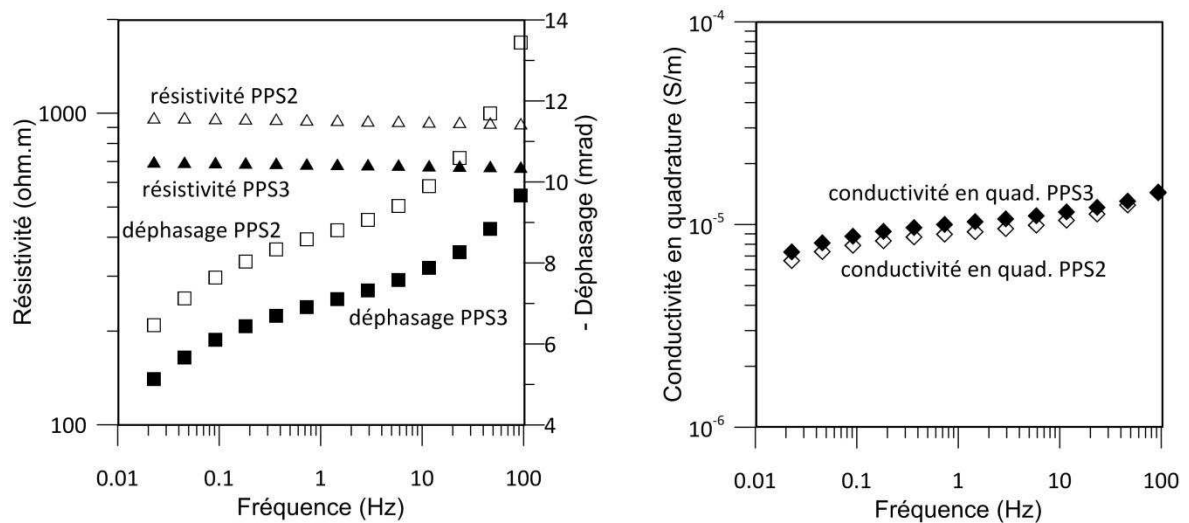


Figure 5-24 : Résistivité, déphasage et conductivité en quadrature en fonction de la fréquence de PPS2 et PPS3 pour la distance $AB/2=10$ m.

La Figure 5-25 présente les spectres des paramètres apparents de résistivité, de déphasage et de conductivité en quadrature pour les deux sondages PPS2 et PPS3 pour la distance $AB/2=25$ m pour les fréquences inférieures à 100 Hz. La distance $AB/2=25$ m représente une profondeur d'investigation autour de 11 m, ce qui correspondrait à la profondeur approximative de la phase flottante. Les valeurs de résistivité apparente sont 15 % plus faibles pour PPS3 situé dans la zone contaminée que pour PPS2 situé à l'amont de la zone contaminée. Les conductivités en quadrature apparentes montrent quant à elles une différence de moins de 10 % entre les deux sondages. Les spectres de déphasage apparent indiquent une position de pic de déphasage à 0.3 Hz pour les deux sondages. La présence d'une contamination au niveau de PPS3 ne provoque pas de déplacement du pic de déphasage.

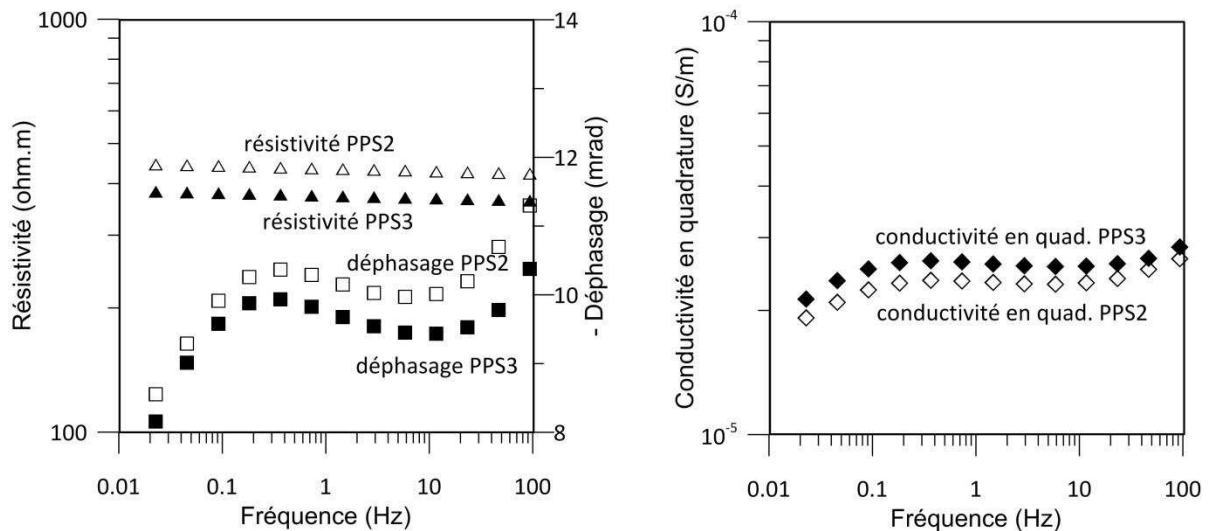


Figure 5-25 : Résistivité, déphasage et conductivité en quadrature en fonction de la fréquence de PPS2 et PPS3 pour la distance $AB/2=25$ m.

Inversion Cr1DInv

L'inversion des données de sondages PPS pour obtenir les paramètres Cole-Cole du milieu a été réalisée à l'aide du code Cr1DInv (Ghorbani *et al.*, 2009). Le principe d'inversion est exposé dans le Chapitre 2.2.3.4.

Afin de limiter les effets de couplage à haute fréquence (>10 Hz), l'inversion a été réalisée sur la gamme de fréquence 1 mHz-10 Hz. Les paramètres d'entrée sont (i) les valeurs de d'épaisseur et de résistivité à 1 Hz issus de l'inversion QWSELN, (ii) des valeurs par défaut de chargeabilité m , temps de relaxation τ et exposant c . Les coefficients d'ajustement des modèles ont été choisis avec la gamme de variation la plus large possible ; en effet, cette variable d'ajustement définit la latitude avec laquelle chaque paramètre peut varier d'une itération à la suivante.

Les paramètres Cole-Cole d'entrée et de sortie des modèles sont présentés dans le Tableau 5-8.

Pour les sondages PPS2 et PPS3, un coefficient d'ajustement (*adjust. coef*) de 0.1 a pu être utilisé. Une inversion a été réalisée en fixant la valeur de τ d'après la fréquence de pic obtenue après la lecture de cette fréquence sur les spectres de données brutes. Cette inversion a permis d'améliorer le positionnement du pic de déphasage par rapport aux données brutes mais a diminué la pertinence de l'inversion des paramètres m et c .

Pour le sondage PPS4, seul un coefficient d'ajustement de 0.01 a pu être utilisé ; les paramètres de sortie de l'inversion sont identiques ou quasi-identiques aux paramètres d'entrée : pour ce sondage aucune inversion des paramètres n'a eu lieu.

Tableau 5-8 : Inversion Cr1DInv des sondages PPS2, PPS3 et PPS4 ; paramètres Cole-Cole d'entrée et de sortie de l'inversion.

Sondage		Terrain n°	Epaisseur (m)	Résistivité (Ω.m)	Chargeabilité (-)	Temps de relaxation (s)	Exposant c (-)
PPS2 (adjust. coef 0.1)	entrée	1	4.07	1360	0.1	0.1	0.45
		2	9.70	765	0.2	0.1	0.45
		3	/	56	0.1	0.1	0.45
	sortie	1	4.94	1379	0.078	0.022	0.236
		2	9.65	701	0.107	0.186	0.233
		3	/	63	0.114	0.532	0.399
PPS3 (adjust. coef 0.1)	entrée	1	0.60	290	0.2	0.1	0.45
		2	12.36	740	0.2	0.1	0.45
		3	/	54	0.2	0.1	0.45
	sortie	1	0.12	0.00001	0.023	0.148	0.459
		2	12.93	741	0.051	0.159	0.406
		3	/	60	0.129	0.402	0.410
PPS4 (adjust. coef 0.01)	entrée	1	0.52	434	0.1	0.1	0.45
		2	7.79	1338	0.2	0.1	0.45
		3	3.93	479	0.2	0.1	0.45
		4	/	55	0.1	0.1	0.45
	sortie	1	0.51	432	0.1	0.1	0.45
		2	6.96	1342	0.2	0.1	0.45
		3	4.27	717	0.2	0.1	0.45
		4	/	55	0.1	0.1	0.45

Les paramètres Cole-Cole inversés (Tableau 5-8) ont été utilisés pour modéliser le spectre de déphasage à basse fréquence. Les modèles à trois couches relatifs aux sondages PPS2 et PPS3 sont représentés sur les spectres de déphasage sur les Figure 5-26 et Figure 5-27.

Pour le sondage PPS2 (Figure 5-26), l'erreur résiduelle de l'inversion est de 17.3 %.

Les paramètres Cole-Cole de la couche 3 ($\rho=63 \Omega.m$, $m=0.114$, $\tau=0.532$ s et $c=0.399$, courbe bleue Figure 5-26) s'ajustent relativement bien aux valeurs de déphasage pour AB=120 m. Cela signifie que les distances AB proches de 120 m traduisent le comportement de cette couche. Le modèle et les données brutes pour la distance AB=120 m ont la même position de pic de déphasage à 0.3 Hz. Les paramètres Cole-Cole de la couche 2 ($\rho=701 \Omega.m$, $m=0.107$, $\tau=0.186$ s et $c=0.233$, courbe verte Figure 5-26) s'ajustent relativement bien aux valeurs de déphasage pour AB=50 m. Il semble cependant que la position du pic de déphasage soit déplacée vers les basses fréquences : le modèle indique un pic de déphasage à 0.85 Hz tandis que pour les données brutes le pic de déphasage est situé à 0.3 Hz. Les paramètres Cole-Cole de la couche 1 ($\rho=1379 \Omega.m$, $m=0.078$, $\tau=0.022$ s et $c=0.236$, courbe orange Figure 5-26) se superposent à peu près à la courbe de déphasage apparent de la distance AB=7 m. Les données et le modèle présentent également une augmentation continue du déphasage avec la fréquence et le modèle indique une fréquence

de pic de déphasage à 7 Hz. Il existe un décalage progressif de la position de la position de la fréquence de pic théorique depuis la couche 3, bien positionnée par rapport aux données, vers la couche 1.

Ceci peut s'expliquer par le fait que la prise en compte des phénomènes de couplage par Cr1DInv n'est pas complète. En effet, Cr1DMod calcule le couplage électromagnétique pour les câbles au départ de chacune des électrodes A, B, M et N et soustrait cette réponse dans le calcul final. Or nous avons utilisé des fibres optiques au départ de M et N qui n'induisent pas de réponse électromagnétique. Pour les faibles écartements des électrodes A, B, M et N, l'erreur portant sur le calcul du couplage est certainement plus importante (en raison de la proximité théorique des câbles non optiques) que pour les écartements d'électrodes plus importants. Dans ce programme, il faudrait pouvoir calculer le couplage électromagnétique en tenant compte de l'utilisation de câbles en fibre optique pour la mesure.

L'inversion du sondage PPS2 des différents terrains indique donc une cohérence entre les amplitudes de déphasage mesurés et modélisés. Dans la modélisation Cole-Cole, l'amplitude du déphasage est principalement modulée par la chargeabilité m et l'exposant c (Okay, 2011). On peut en effet noter une augmentation de la chargeabilité avec la profondeur (Tableau 5-8). L'exposant c augmente également avec la profondeur (Tableau 5-8).

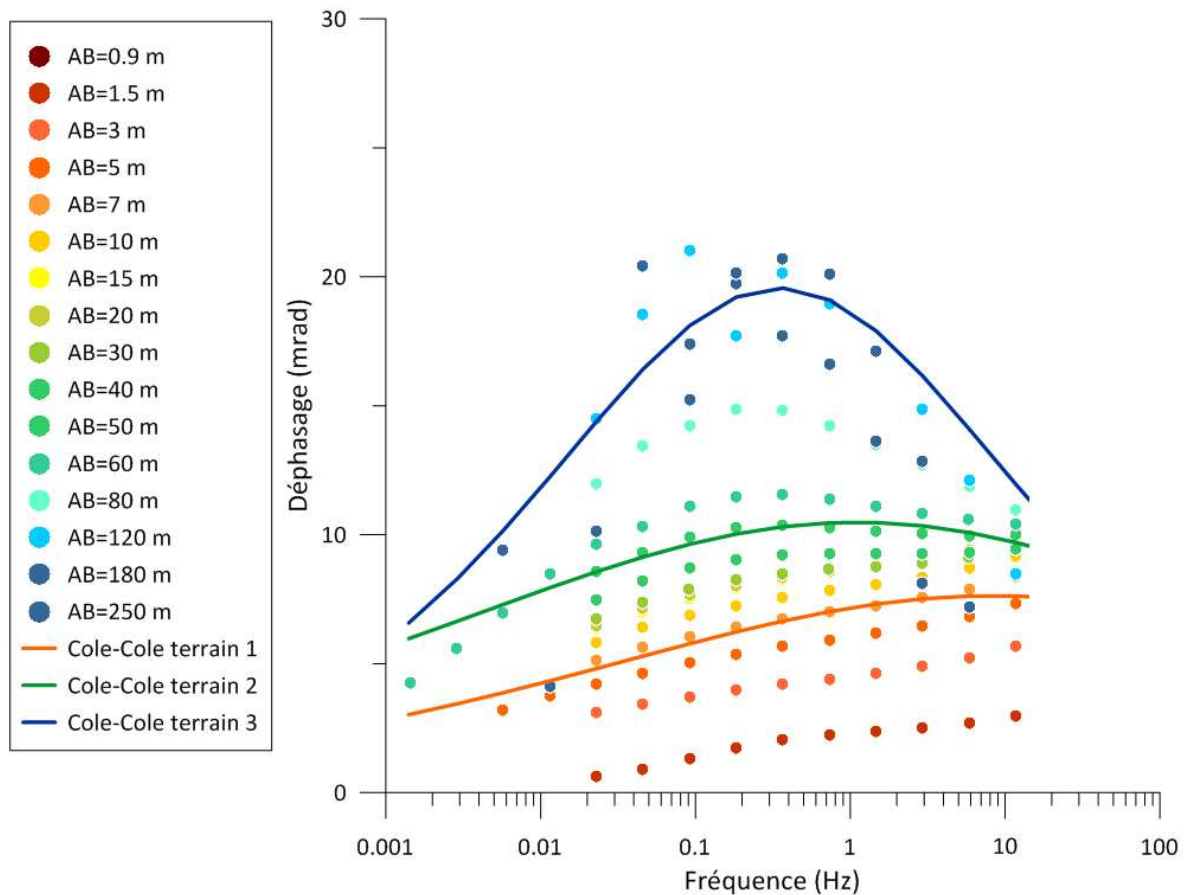


Figure 5-26 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS2 et modèle CR1DInv 3 couches.

Pour le sondage PPS3 (Figure 5-27), l'erreur résiduelle de l'inversion est de 19.4 %.

De la même façon que pour le sondage PPS2, les modèles des différents terrains semblent concorder avec les données du point de vue de l'amplitude du déphasage, mais la fréquence de pic des modèles semble déplacée vers les hautes fréquences par rapport aux données ; les temps de relaxation inversés semblent affectés par les phénomènes de couplage à haute fréquence.

En ne tenant compte que de l'amplitude du déphasage, on peut noter une augmentation de la chargeabilité avec la profondeur, qui passe de 0.023 pour la couche 1 à 0.129 pour la couche 3 (Tableau 5-8). On peut également noter une faible diminution de l'exposant ϵ avec la profondeur.

En comparant les résultats d'inversion de Cr1DInv des sondages PPS2 et PPS3, et plus particulièrement les paramètres m et ϵ , plusieurs points peuvent être mis en évidence. Il apparaît tout d'abord que pour les deux sondages, la chargeabilité m augmente avec la profondeur. De plus, les valeurs des paramètres m et ϵ pour les deux sondages sont proches dans la couche 3. Dans les deux autres couches, les valeurs de m sont environ 60 % plus faibles pour PPS3, situé

dans la zone contaminée, que pour PPS2, situé dans la zone non contaminée, et les valeurs de ϵ sont environ 80 % plus élevées pour PPS3 que pour PPS2. La valeur de ϵ est liée à la largeur de distribution des tailles de grains (Vanhala, 1997). Il semble donc que la distribution des tailles de grains soit plus large pour PPS3.

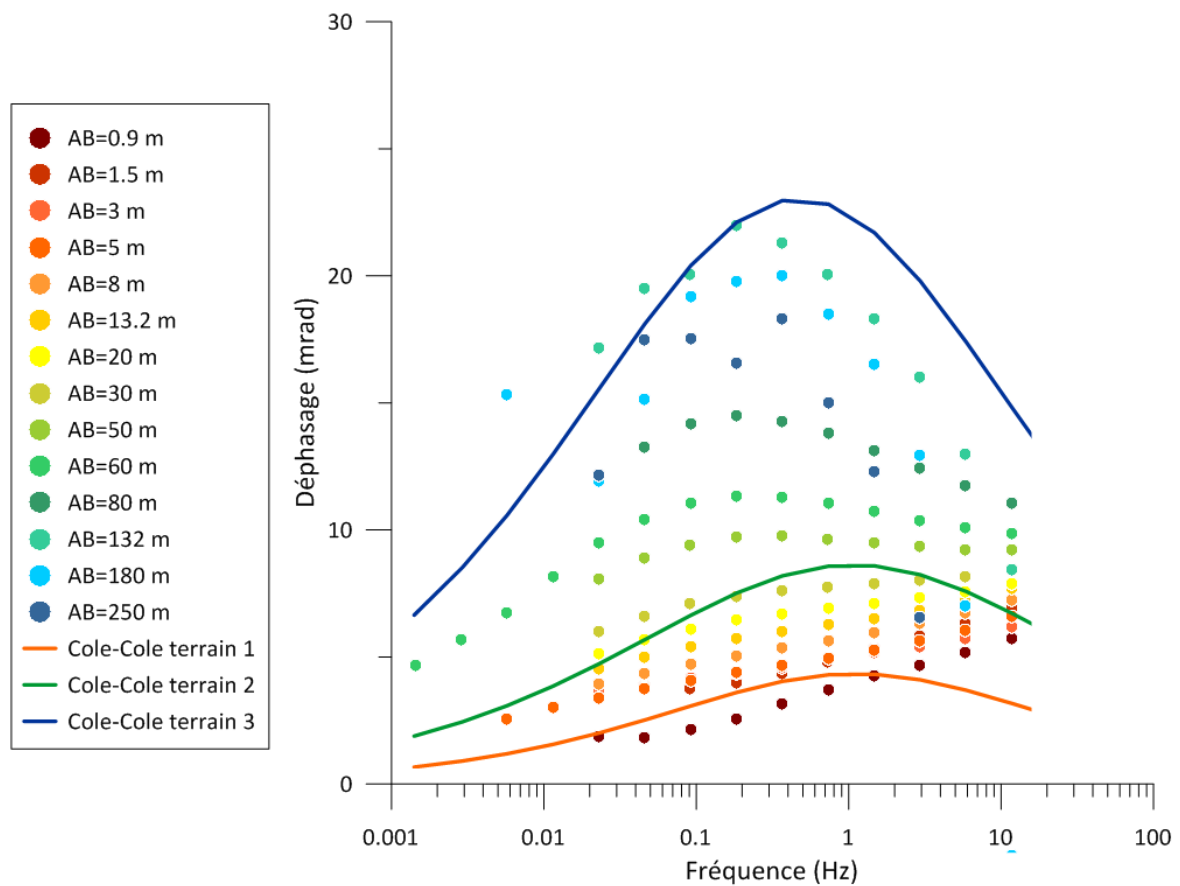


Figure 5-27 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles du sondage PPS3 et modèle CR1DInv 3 couches.

5.2.7. Synthèse des résultats de 2012 et interprétation

L'objectif de l'étude présenté dans cette partie est de définir le contexte géologique et hydrogéologique et de délimiter la zone impactée par la pollution hydrocarbonée soumise aux processus de dégradation bactériens.

Au vu de l'épaisseur et de la position de la phase flottante, c'est-à-dire de moins de 1 m d'épaisseur à 8 m de profondeur, il n'est pas envisageable de détecter et délimiter cette phase à partir de méthodes géoélectriques de surface.

Dans un premier temps, la méthode géoradar a été pertinente pour localiser les pipelines dont la présence est susceptible d'interférer avec les méthodes géoélectriques. Leur position a pu être géoréférencée puis replacée sur les sections de résistivité et de chargeabilité notamment.

Les profils de résistivité et de chargeabilité normalisée ont permis d'imager le toit des limons argileux, ce type de lithologie présentant à la fois une réponse conductrice et chargeable (Slater et Lesmes, 2002). La méthode géoradar n'a par contre pas été à même de déterminer la profondeur du toit de la nappe libre, par manque de profondeur d'investigation. La méthode sismique, mise en œuvre dans l'objectif de délimitation du toit de la nappe et de détermination des interfaces géologiques a été confrontée au problème « d'inversion de vitesse », et n'a de ce fait pas été en mesure d'imager les interfaces géologiques et hydrogéologiques.

En laboratoire, des mesures de PP ont été réalisées sur de l'huile non dégradée et sur de l'huile partiellement dégradée (Chapitre 4.7.). Les mesures ont été réalisées sur un milieu sableux étant donné qu'il était interdit de prélever des échantillons de sol. Ce dispositif de mesure est considéré comme un analogue aux conditions rencontrées *in situ*.

L'huile non dégradée a été prélevée au niveau de la zone source. Cette huile a ensuite été stockée dans une cuve de récupération des hydrocarbures. La fraction de l'huile en contact avec l'air a été soumise aux processus de biodégradation durant quelques semaines, pour ensuite être prélevée puis étudiée en laboratoire. Cette huile a donc subi une dégradation sur une durée de quelques semaines, tandis que l'huile présente au sein de la phase résiduelle dans les sols est soumise aux processus de biodégradation depuis trois ans. Il est logique que les hydrocarbures présents sur le site au niveau de la zone résiduelle soient dans un état de dégradation plus avancé que l'huile partiellement dégradée étudiée en laboratoire.

La présence d'huile non dégradée induit une augmentation de la résistivité, de la chargeabilité et de la conductivité en quadrature. En revanche, l'huile partiellement dégradée induit une diminution de ces paramètres géoélectriques. En effet, les processus de biodégradation des hydrocarbures produisent des composés intermédiaires comme les acides carboxyliques (Soltani, 2004) électriquement conducteurs.

Sur le terrain, des tomographies de résistivité et chargeabilité électrique, ainsi que des sondages de PPS ont été mis en œuvre de façon à intersecter la zone contaminée. Sur l'ensemble de la zone résiduelle, les résistivités sont inférieures de l'ordre de 20 % par rapport à la zone non contaminée. La zone résiduelle constitue la zone la plus propice à la dégradation bactérienne (Lee

et al., 2001). Cette diminution notable de la résistivité au niveau de la zone résiduelle est en accord (i) avec les résultats de laboratoire qui notent une tendance à la diminution de la résistivité au cours des processus de biodégradation de l'huile, et (ii) avec les résultats d'Atekwana et Atekwana (2010) qui ont noté une diminution des résistivités au niveau de la zone résiduelle d'un site impacté par une pollution hydrocarbonée.

Du point de la vue de la chargeabilité normalisée, les tomographies ne montrent pas de variation entre la zone résiduelle et la zone non contaminée. Pour des sondages de PPS effectués dans la zone contaminée et en dehors de la zone contaminée, la comparaison des spectres de déphasage et de conductivité en quadrature pour des quadripôles identiques ne montrent pas de différence notable. Ces résultats sont en accord avec les mesures de laboratoire où aucune modification majeure des valeurs de chargeabilité normalisée et de conductivité en quadrature n'est notable en laboratoire en présence d'huile partiellement dégradée.

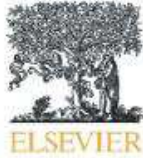
La présence de bactéries dans la zone résiduelle, qui se comportent électriquement comme des colloïdes (Poortinga *et al.*, 2002), est supposée augmenter la conduction de surface et donc la conductivité en quadrature (Abdel Aal *et al.*, 2006). Dans notre cas d'étude, la présence de populations bactériennes ne semble pas avoir d'impact sur la conduction de surface du milieu.

5.3. Impact de la dégradation d'une pollution hydrocarbonée sur la réponse géoélectrique : Temporal evolution of the geoelectrical response on a hydrocarbon contaminated site

Dans l'objectif de délimiter la pollution massive aux hydrocarbures de 2009, une campagne de mesures géophysiques a été réalisée en 2012 dont les résultats sont présentés dans les paragraphes précédents. Ces mesures ont été comparées à des mesures de tomographie de résistivité électrique réalisées sur le site en 2009, ainsi qu'aux mesures réalisées en laboratoire sur les huiles non dégradée et partiellement dégradée. D'un point de vue physicochimique, les pollutions hydrocarbonées doivent être appréhendées comme des objets dont les propriétés évoluent à la fois dans le temps et dans l'espace.

L'article présenté ci-après montre que le signal attendu sur le terrain peut être anticipé en réalisant des mesures en laboratoire : celles-ci montrent que l'huile non dégradée augmente à la fois la résistivité, la chargeabilité et la conductivité en quadrature tandis que l'huile partiellement dégradée ne modifie de façon conséquente aucun de ces paramètres, excepté une légère diminution de la résistivité.

La comparaison des mesures réalisées sur le terrain en 2009 et 2012 montre une diminution de la résistivité de l'ordre de 20 % dans la zone contaminée, et ce sur la hauteur de la zone résiduelle. Par ailleurs, aucune variation, tant de la chargeabilité normalisée que de la conductivité en quadrature n'a pu être mesurée entre les zones contaminée et non contaminée en 2012, malgré la présence avérée de biofilms dans la zone contaminée. Sur le terrain, la présence de la pollution hydrocarbonée en cours de dégradation ne semble modifier que la part ohmique de la conduction et non la part capacitive.



Temporal evolution of the geoelectrical response on a hydrocarbon contaminated site



Amélie Blondel^{a,b,*}, Myriam Schmutz^a, Michel Franceschi^a, Frédéric Tichané^c, Margaux Carles^a

^a ENSEGD, EA4592 GGE, University of Bordeaux, 1 allée Daquin, 33607 Pessac, France

^b GEOSCOPE, 11 impasse Brunereau, 33150 Cenon, France

^c TEREQ, 11 impasse Brunereau, 33150 Cenon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 July 2013

Accepted 20 January 2014

Available online 6 February 2014

Keywords:

Hydrocarbon contamination

Degradation

Electrical resistivity

Chargeability

Induced polarization

Temporal evolution

ABSTRACT

A geoelectrical campaign was initiated in 2009 to delineate a massive hydrocarbon spill, which occurred because of a petroleum pipe breakdown in 2009. These measurements have been compared with both field resistivity measurements made in 2009 and with laboratory measurements. From a physicochemical point of view, a hydrocarbon contamination has to be understood as a spatially and temporally varying object, responsible for a change in geoelectrical response. To evaluate the signal measured on site, geoelectrical laboratory measurements were performed on the petroleum oil extracted from the site during two stages of degradation. On the laboratory scale, the non-degraded oil shows an increase in resistivity, normalized chargeability and quadrature conductivity with oil content, whereas the degraded oil indicates a slight decrease in resistivity, but no modification of the phase-lag and chargeability parameters. In the field, resistivity measurements performed in 2009, just after the pipe breakdown, show weak changes in resistivity measured over the contaminated area. However, between 2009 and 2012, biodegradation of the oil has led to a clear decrease in the resistivity within the impacted zone. No variations in normalized chargeability or quadrature conductivity were measured in 2012 between the contaminated and the non-contaminated areas, despite the presence of biofilms. In the field, the studied hydrocarbon contamination under degradation appears not to modify the capacitive part of conduction, but rather it concerns the ohmic part of conduction. The field and laboratory measurements led us to the conclusion that to choose the most discriminatory and efficient geophysical parameters, it is necessary to have a priori information about the oil (i.e. non-degraded or partially degraded). In the present case study, there is no need to acquire chargeability and phase-lag parameters to locate the contamination in the field, as they do not undergo any change. On the other hand, the resistivity parameter is a good indicator of the presence of partially degraded oil. We also note that normalized chargeability values have been very useful in characterizing the geometry of the clayey-silt roof.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

To study the features of a contaminated site, direct measurement techniques, such as groundwater and soil analysis, are usually employed, because both soil and water samples can provide a good inventory of the contamination. Nevertheless, drilling and piezometric wells may be misplaced and may not intercept the contamination. To be as complete and reliable as possible, the number of monitoring wells has to be multiplied, thereby increasing the cost of the study. In conjunction with these techniques, geophysics can offer continuous images of subsurface contamination. For this purpose, geophysics has to consider the geology, the contaminant type, and the limitations of the site (e.g., accessibility, electromagnetic noise level, presence of buried objects).

Among all geophysical methods, geoelectrical ones are used and, more specifically, resistivity and Induced Polarization (IP) techniques

in both spectral and temporal domains. At low frequencies (<100 Hz), IP response is linked to the electrical double layer, as described precisely, for example, by Leroy et al. (2008) or Revil and Florsch (2010). It has been proven that IP is sensitive to textural parameters (Leroy et al., 2008), to structural parameters such as grain size and pore throat that can lead to permeability of the media (Revil and Florsch; Weller et al., 2010; Zisser et al., 2010), or to the interaction between the matrix and fluid (Börner et al., 1993; Schmutz et al., 2010).

The presence of organic contaminants in the medium affects both the ohmic and the capacitive conduction in the IP response, because when contaminants enter the rock matrix, surface reactions occur between the contaminants and the soil grains. Such surface reactions include sorption reactions, in which contamination adheres to the mineral surface (King and Olhoeft, 1989) or interacts with the mineral surface (Vaudelet et al., 2011a). These phenomena are affected greatly by the saturation conditions (Breede et al., 2012). The measured IP response depends on the distribution, concentration, and types of contaminants present in the subsurface (Kemna et al., 2012).

* Corresponding author at: GEOSCOPE, 11 impasse Brunereau, 33150 Cenon, France. Tel.: +33 5 56 32 02 44.

E-mail address: amelie.blondel@ensegd.fr (A. Blondel).

Many organic pollution geophysical studies indicate that hydrocarbon oils are electrically resistant and tend to increase the resistivity (Benson et al., 1997; Sauck, 2000). Martinho et al. (2006) have also noticed an increase in the chargeability with the presence of organic compounds, such as toluene and benzene. Several Spectral Induced Polarization (SIP) studies have shown an increase in both resistivity and phase with the presence of hydrocarbon oil (Börner et al., 1993; Schmutz et al., 2010; Vanhala et al., 1992). King and Olhoeft (1989) linked the phase increase to the polymerization of toluene on montmorillonite. Aromatic hydrocarbons, being hydrophobic, are strongly adsorbed on the solid phase, especially on organic matter.

In contrast, other SIP studies noted a decrease of both resistivity and phase with the increase in hydrocarbon content (Revil et al., 2011; Vanhala, 1997; Weller and Börner, 1996). Revil et al. (2011) assumed that the presence of polar molecules can also decrease global resistivity. The most common polar components are asphaltene, which decrease the resistivity of the medium (Chow et al., 2004). Some organic molecules are involved in the Stern layer and will be adsorbed at the mineral surface, which decreases polarizability (Schwartz and Furman, 2012).

Revil et al. (2011) have linked these trends with the wettability of the oil. Fresh oil is mostly non-wetting (the oil is not in contact with the mineral surface) towards the grain, which increases the polarizability, whereas some oils containing more polar components become wetting (the oil may be in contact with the mineral surface) towards the grain, which decreases polarizability.

Thus, hydrocarbon contaminations have to be understood as spatially and temporally varying objects from the physicochemical point of view (Sauck, 2000). At the laboratory scale, Ustra et al. (2012) noted that, with time, the influence of clay content becomes dominant towards the toluene content. Measurements on columns were undertaken by Abdel Aal et al. (2004) investigating the evolution of the IP response of diesel-amended sediments. The evolution of the biotic and abiotic columns was monitored over a period of 36 weeks. While the biotic column showed a temporal increase of real and imaginary conductivity, the abiotic column showed no evolution of IP response. Diesel biodegradation modified both the electrolytic and interfacial conductivities via the release of byproducts and through the alteration of the mineral surface and bacterial development (Abdel Aal et al., 2010). Abdel Aal et al. (2006) performed measurements on soil cores and noted that the smear zone affected by bacterial biodegradation showed an increase in the imaginary part of the conductivity, but only weak changes on the real part of the conductivity. The presence of bacterial biofilms, acting as colloidal particles (Poortinga et al., 2002), increases the response associated with the polarization of the electrical double layer. In the field, Atekwana and Atekwana (2010) noticed that the smear zone and the capillary fringe, which are the zones most affected by the free-phase hydrocarbon degradation, show higher bulk electrical conductivities. The byproducts of degradation may cause an increase in fluid mineralization, via the increase in the amount of total dissolved solids, and decreased resistivity (Atekwana et al., 2004).

This study shows (i) the IP response at the laboratory scale for fresh oil and for oil under (bio)-degradation, both taken from the hydrocarbon contaminated site, (ii) the temporal evolution of the Direct Current (DC) response on the contaminated site between 2009 and 2012 and (iii) the IP response on the contaminated site in 2012. The response to the fresh and partially degraded oil at the laboratory scale constitutes an analog to the temporal evolution of this oil in the field. For help with their interpretation, field measurements made in 2012 are compared both with field measurements made in 2009 and with the laboratory analog.

2. Materials and methods

2.1. Methods

The DC resistivity is measured thanks to Ohm's law, where the resistivity is equal to the ratio between the measured potential and the

injected intensity *modulo* a geometric factor. This resistivity is responsive to both electrolytic and surface contributions. This method does not differentiate between the contribution of the electrolytic conductivity and the contribution of the surface conductivity. However, the differentiation can be performed using IP methods.

At low frequencies, the IP effect consists of the capacitive behavior of the media. It is measured as a residual voltage at the termination of an applied current (time domain) or as a phase shift between the injection and tension sine (frequency domain).

In the time domain, the total chargeability m (in ms) expresses the magnitude of the IP effect,

$$m = \frac{1}{V_0} \int_{t_0}^{t_1} V_t(t) \cdot dt \quad (1)$$

where V_0 is the measured voltage (at the time of the current cut-off $t < t_0$) during application of the current and V_t is the residual voltage measured at time t , between t_0 and t_1 after termination of an applied current.

The chargeability parameter depends upon both surface polarization mechanisms and global conduction mechanisms. The normalized chargeability, defined by the chargeability divided by the resistivity, characterizes the magnitude of the polarization only (Slater and Lesmes, 2002). This parameter is directly proportional to the quadrature conductivity of SIP.

In the frequency domain, the IP response may be presented in terms of magnitude and phase or in terms of real and imaginary components of the impedance. We choose to compute complex resistivity ρ^* (in $\Omega \cdot m$):

$$\rho^* = |\rho| e^{-i\theta} = |\rho| (\cos\theta + i \sin\theta) \quad (2)$$

with $|\rho|$ the resistivity magnitude (in $\Omega \cdot m$) and θ the phase (in mrad).

SIP measurements can also be expressed in terms of complex conductivity σ^* (in $S \cdot m^{-1}$):

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = |\sigma| e^{i\theta} = \sigma' + i\sigma'' \quad (3)$$

with σ' the in-phase conductivity and σ'' the quadrature conductivity:

$$\sigma' = |\sigma| \cdot \cos\theta \quad (4)$$

and

$$\sigma'' = |\sigma| \cdot \sin\theta \quad (5)$$

The in-phase conductivity is linked to the ohmic and dielectric losses and is sensitive to changes in fluid chemistry. The quadrature conductivity is linked to the capacitive conduction, which allows the material polarization to be described. At low frequencies (< 100 Hz), the quadrature conductivity is sensitive to physicochemical properties at the fluid-grain interface (Kemna et al., 2000; Slater and Lesmes, 2002).

The global methodology adopted consists of geophysical and geochemical experimental laboratory measurements associated with field measurements. Geoelectrical laboratory experiments were performed using the oil extracted from the contaminated site. The measurements were undertaken to evaluate the response that may be measured in the field and to ensure the feasibility of the field campaign. Two kinds of oil were analyzed: (i) the free phase, which seems not to be degraded and named Oil F; and (ii) the top of an oil recovery tank, where active biodegradation occurs (called Oil B). The field campaign consisted of complex resistivity, seismic, ground penetrating radar, and low-frequency electromagnetic measurements. Seismic, ground penetrating radar and low-frequency electromagnetic measurements were not adapted to the problems on this site. Taking into account the environmental constraints, only (complex) resistivity permitted the delineation

of the extent of the pollution. This paper will focus on the DC resistivity and IP methods.

2.2. Laboratory measurements

To perform the laboratory experiments, we used a Teflon cylinder; 11-cm long and with a 2.5-cm internal diameter, filled with a mixture of sand, water, and oil. Both the volume and weight of sand were constant over all the experiments. Only the ratio of oil and water changed, but remaining in saturated conditions. The sand used was Fontainebleau type Ga39, 98% silica, well sorted with a mean grain diameter of $100 \pm 10 \mu\text{m}$ (Vaudelet et al., 2011a). Before each use, bottles containing oil were shaken to assume oil homogeneity. We first mixed water with the sand and then added oil to reach saturation in order to promote the non-wetting behavior of the oil. At saturation, the measured porosity is about 0.40 ± 0.02 . Care was taken to compact the mixture homogeneously into the cylinder, and to avoid the presence of air bubbles.

The resistivity ρ^* is related to the measured impedance Z by a geometrical factor K (in m):

$$\rho^* = K \cdot Z. \quad (6)$$

This geometrical factor takes into account the position of the electrodes and the boundary conditions. It has been calibrated by measuring the non-polarizable complex resistivity of water at 1 Hz with a known real resistivity measured with a conductivity meter (Consort C561, manufactured by Fisher Scientific). This value has also been confirmed by theoretical evaluation on COMSOL 3.4.

The electrode polarization is minimized by taking non-polarizing electrodes and by decoupling the current electrodes from the voltage electrodes using a Wenner array. Electrodes are placed along the cylindrical sample holder, at the distance of 1.4, 4.1, 6.9 and 9.6 cm from the beginning of the sample. The homemade non-polarizing electrodes comprise copper wire immersed in a solution oversaturated with respect to copper sulfate.

The Time Domain Induced Polarization (TDIP) measurements were realized with the Terrameter SAS 4000 Lund Imaging System manufactured by ABEM Instruments. Measurements were performed using the minimum amperage, which is 1 mA, in order to achieve a current density of the order of magnitude in the field. The longest injection time was used, employing ten windows of 500 ms.

The SIP measurements were realized with the SIP Lab II equipment developed by Radic Research. This apparatus measures the magnitude of the resistivity and the phase lag from 1 mHz to 12 kHz with a sensitivity of the order of 1 mrad below 1 Hz. Twenty-five sinusoidal signals were measured, log-spaced in the frequency range.

2.3. Field measurements: resistivity and TDIP

In 2009, one month after the spill and the excavation of the first decimeters of soil, a geophysical study was undertaken to locate the contaminated soils. Resistivity profiles were measured with the Terrameter SAS 1000 Lund Imaging System (manufactured by ABEM Instruments), using sixty-four steel electrodes with 5-m electrode spacing arranged according to a Wenner Schlumberger array, and carrying out roll-along. No chargeability measurements were done in 2009.

During our field study in 2012, resistivity and chargeability profiles were measured with the Terrameter SAS 4000 Lund Imaging System (manufactured by ABEM Instruments). The methodology originality consists of using a general array derived from a Wenner Schlumberger array (Fig. 1). Generally, the TDIP profiles were undertaken using the same cables for injection and measurements. To reduce coupling effects, separate cables were used for injection and measurements (Dahlin and Leroux, 2012), as presented in Fig. 1. Measurements were taken using 64 electrodes with a 2.5-m inter-electrode spacing and carrying out

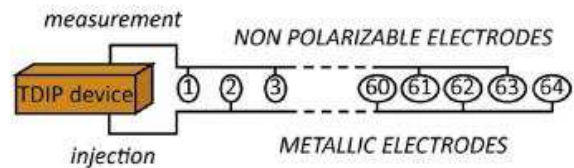


Fig. 1. General array used for TDIP measurements.

roll-along. The alternation of current and potential electrodes provides a resolution closer to a 5-m electrode spacing profile.

A maximum current intensity was injected through stainless steel electrodes, and an electrical potential was measured using homemade oversaturated Cu/CuSO₄ electrodes, which could not be polarized, incorporating a porous conic ceramic of about 50 cm² (Vaudelet et al., 2011b) to avoid the charged-up effects (Dahlin, 2000). Bentonite mud was added around the potential electrodes to improve the contact with the ground and to limit evaporation.

Different time windows were tested to make the TDIP measurements: 100 and 500 ms. Often, TDIP measurements are undertaken with a total measurement of 1 to 5 s. Injection time was adapted and respectively was equal to 1 and 3 s, and total integration time was equal to 2 and 8 s. For this reason, measurements were time consuming; 5 h was necessary to acquire 300 measurements with 8-s total integration time. These measurements were taken using the general array previously presented. To limit charge-up effects in the soil, we chose to use one stack and to wait at least 1 h between two sets of measurements.

The inverted results obtained with a total integration time of 8 and 2 s are compared in Fig. 2. These profiles show similar results for resistivity measurements. Normalized chargeability measurements, calculated from inverted resistivity and chargeability values, show higher values for the 8-s integration time. Normalized chargeability values reach a maximum of $300 \mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ below 10 m under the topographic surface. This high value is in agreement with the geological log that indicates the presence of clayey lithology at the depth of 12 m. Actually, low resistivity and high normalized chargeability values can be associated with small grain size lithology. Slater and Lesmes (2002) linked high normalized chargeability values to high clay content and higher surface conduction. In this case of study, the 8-s total integration time provides a better discrimination regarding the present lithology. For this reason, we used a long integration time of 8 s for the campaign.

2.4. Field measurements: SIP

SIP soundings were taken in 2012 in the field using an SIP Fuchs III device developed by Radic Research. This system measures the complex resistivity from 1 mHz to 20 kHz. Stainless steel electrodes were used for current injection and "Petiau" non-polarizing electrodes (Petiau, 2000) were used for the potential measurements. To reduce the coupling effects, optic fiber was used to connect the potential electrodes to the unit control (Radic, 2004). Considering the injection capacities of the device, we chose to use a Wenner Schlumberger array to make the SIP measurements. With equivalent injection capacity and for equivalent investigation depth, this array provides a better signal/noise ratio than a dipole-dipole array. Special care was taken to connect the injection electrodes to the unit control, using a rectangular cable arrangement that limits coupling between the cables, according to a Cr1DInv modeling (Ghorbani et al., 2009).

3. Geological and environmental context

3.1. Geological and hydrological context

The site is located in a steppe alluvial plain. Materials coming from an alluvial cone (pebbles, gravels, and sands) have filled the palaeovalley

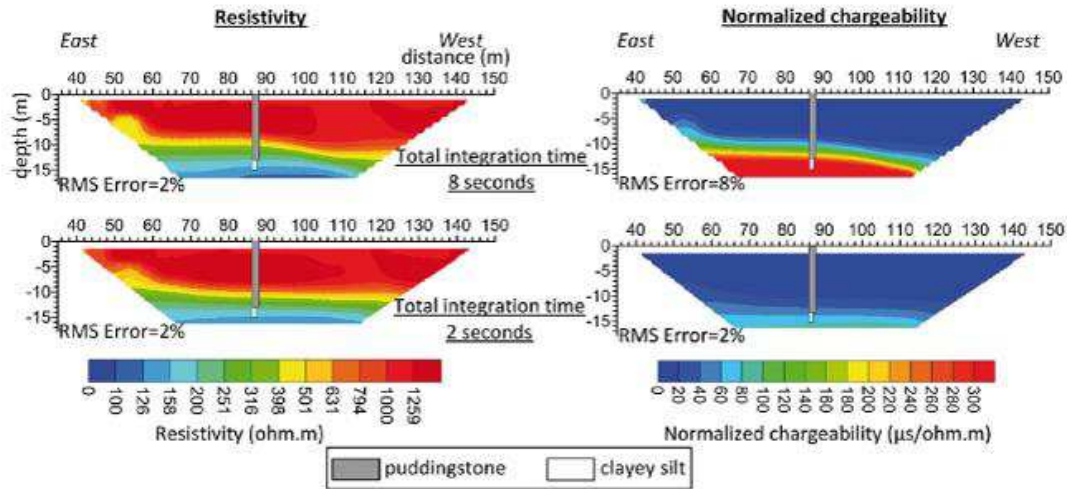


Fig. 2. Comparison of 2 s and 8 s total integration time for inverted resistivity and chargeability profiles.

created by the River Durance to a thickness of 9 to 15 m (Fig. 3). The substratum is constituted by silty loam. A concretion phenomenon occurs within the alluvial cone creating puddingstones with a decreasing induration with depth. A free aquifer is present at 8-m depth with a south-west directional flow. The annual water table fluctuation is around 3 m with a low-level period in autumn. The hydraulic conductivity into this aquifer is high, at around $10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2. Hydrocarbon contamination context

Several pipelines located precisely with ground penetrating radar measurements at 1.5-m depth are present on the site, grouped into a trench and carrying petroleum oil. In 2009, one of these pipelines broke and a consequent leakage occurred on the site; some 4700 tons of oil poured over a surface of 60,000 m². The first 0.4 m of the impacted ground has been excavated to limit the deepening of the oil into the ground (Fig. 4). This excavated area has been filled with materials that have the same lithology as the removed land. However, 500 m³ of

petroleum oil has percolated through the puddingstones under the entire impacted area and has reached the water table (Fig. 3). This oil has a specific gravity of 0.87 and floats above the water table. Thus, the free phase of the petroleum oil is still present on the site and locally, it reaches a thickness of 1 m at depths between 8 and 10 m (Fig. 4). Owing to the water table fluctuation, this immiscible Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL) is probably not a continuous 100% free phase. It is more usually a mix of air, oil, water, and vapor, and the ratio of hydrocarbons probably rarely exceeds 50% (Atekwana and Atekwana, 2010; Sauck, 2000).

Owing to the annual water table fluctuation of 3 m, the LNAPL rises into the unsaturated zone and coats the matrix. When the water table lowers, not all of the LNAPL drain under the influence of gravity and a zone with residual saturation is created; this is called the smear zone. Usually, the highest oil degrading microbial populations are located in the residual and free phases above the water table (Atekwana and Atekwana, 2010; Atekwana et al., 2004). According to Lee et al. (2001), it is likely that the water table fluctuation smears the LNAPL

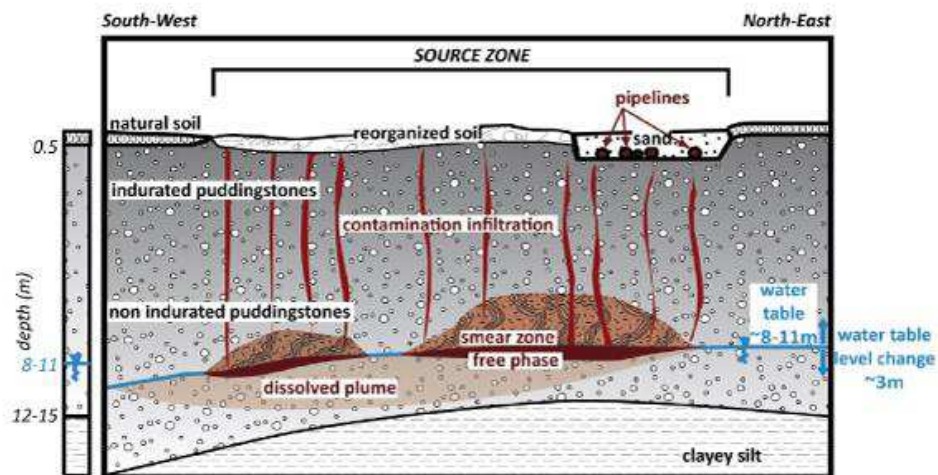


Fig. 3. Conceptual outline of the geological and environmental context section in 2012.

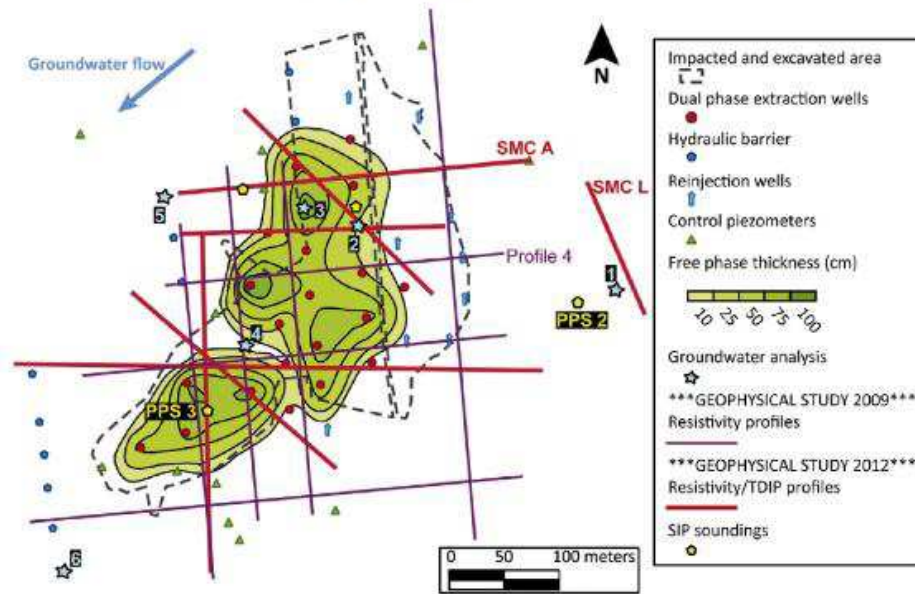


Fig. 4. Map of hydrological and environmental context and of geophysical investigations undertaken in 2012: location of the source zone, map of the remediation device, groundwater conductivity and concentration of dissolved hydrocarbons, location of geoelectrical profiles and SIP soundings.

and makes it more available for biodegradation. On site, the residual phase above the water table has a thickness of at least 3 m (Fig. 3). The overlying vadose zone, which has been impacted by the percolation of the LNAPL from the surface just after the spill, can also be considered as a residual zone. In addition, bacterial biofilm development is visually attested by its presence in wells and above the oil previously pumped into the ground by the remediation process, taking a gel texture.

In 2009, just after the pipeline break, all the oils present on the site were fresh; no bacterial degradation process had yet taken place. In 2012, the free phase can be considered as non-degraded, but all the oils located in the residual zone can be considered as partially degraded.

3.3. Ongoing remediation

Dual-phase extraction wells have been implanted on site with a square 40-m spacing grid (Fig. 4). The recovery speed is around 200 l of petroleum oil per week. The pumped water is treated and re-injected into wells hydraulically upstream from the site. Hydraulic barriers have been implanted downstream. The groundwater quality is controlled regularly. Before sampling, the piezometers are purged. Electrical conductivity is measured at the pump outlet. Groundwater samples are taken, packed (AFNOR X31-615 standard), and sent to a certified analysis laboratory for analysis of the dissolved hydrocarbon concentrations by

Table 1
Groundwater conductivity and dissolved hydrocarbon concentrations (C5–C10 and C10–C40).

Piezometer	Groundwater conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	C5–C10 concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	C10–C40 concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
1	466	<30	<20
2	444	53	<20
3	418	81	<20
4	451	99	90
5	/	<30	<20
6	482	<30	<20

gaseous chromatography. At the hydraulic barrier, dissolved hydrocarbon concentrations are insignificant (Table 1) despite the high permeability and high circulation speed of the groundwater.

The only surface installation present for several kilometers around the contaminated site is the remediation installation comprising the petroleum oil storage and the groundwater treatment plant.

4. Electrical behavior of the contamination on a simple sandy medium

Drilling on this site is strictly prohibited for ecological reasons. Laboratory measurements could not be made on soil cores taken from the site. The contamination on the site is located in the puddingstone formation, which is not a clayey formation. Thus, we choose to perform laboratory measurements on a sandy medium, which is not equivalent to the real medium, but appears close enough to the real medium considering the geological informations. Using a simple sandy medium also avoids complexation phenomena between the matrix and the oil (Olhoeft, 1985; Ustra et al., 2012), which probably do not occur on the site considering the known lithology.

As described in the Material and methods section, all the experiments were undertaken with a medium composed only of silica sand. The TDIP and SIP responses of two types of oil were investigated: (i) an oil taken from the free phase, non-degraded, named Oil F, and (ii) an oil taken from the top of the recovery tank, where active biodegradation occurs, named Oil B.

4.1. TDIP and SIP measurements on the non-degraded oil: results

Measurements on Oil F were taken at five different saturations (Fig. 5 and Table 2): $S_w = 100\%$ (fully saturated with water), $S_w = 80\%$ (80% water and 20% oil), $S_w = 60\%$, $S_w = 40\%$, and $S_w = 20\%$. For each dataset, SIP results are presented in terms of resistivity magnitude and absolute phase value as a function of frequency (Fig. 5). Both the resistivity magnitude and absolute phase value increase when the water saturation decreases. The resistivity magnitude increases from $67 \Omega\cdot\text{m}$ for $S_w = 100\%$ to $865 \Omega\cdot\text{m}$ for $S_w = 20\%$ at 1 Hz. The absolute

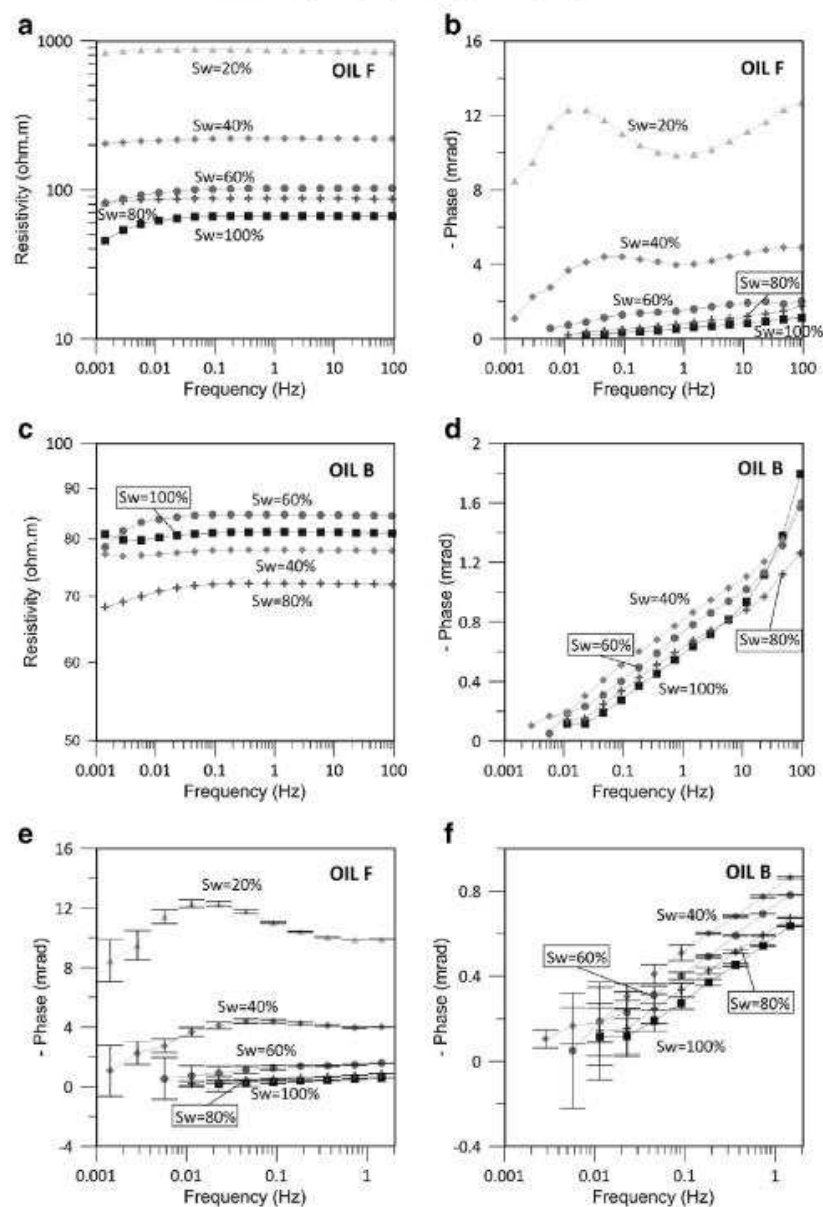


Fig. 5. SIP laboratory measurements acquired for non-degraded Oil F: a) resistivity vs. frequency, b) phase lag vs. frequency; and for partially degraded Oil B: c) resistivity vs. frequency, d) phase lag vs. frequency, e) and f) phase-lag vs. frequency < 1 Hz for Oil F and Oil B, respectively, and error bars associated divided by 10 (> 1 Hz error bars are contained in the symbols for graphs b and d).

Table 2

TDIP results (resistivity, chargeability, normalized chargeability) and quadrature conductivity for a simple sandy medium, using different saturations of non-biodegraded oil and oil under biodegradation.

Water saturation (%)	Resistivity ($\Omega \cdot m$)		Chargeability (ms)		Normalized chargeability ($\mu s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)		Quadrature conductivity at 1 Hz ($10^{-6} \cdot S \cdot m^{-1}$)	
	Oil F	Oil B	Oil F	Oil B	Oil F	Oil B	Oil F	Oil B
100	75	84	10	5	133	59	4	8
80	/	74	/	4	/	54	5	9
60	155	87	27	4	174	46	11	9
40	242	78	44	4	182	51	20	11
20	925	/	164	/	177	/	13	/

phase value increases from 0.6 mrad for $S_w = 100\%$ to 9.9 mrad for $S_w = 20\%$ at 1 Hz. We can also observe that no frequency peak is distinguishable at $S_w = 100\%$, while a frequency peak is significant at $S_w = 20\%$. This frequency peak appears from $S_w = 40\%$, and shows a shift, decreasing from 45 mHz at $S_w = 40\%$ to 11 mHz at $S_w = 20\%$. Error bars associated with phase-lag measurements are significant at frequencies below 10^{-2} Hz (Fig. 5e), but (i) error bars calculated by the SIP Lab device are higher than for other devices for similar phase-lag measurements (Weller et al., 2011) and (ii) error bars are lower than the trend to obtain a maximum in the phase-lag spectra for $S_w = 40\%$ and 20% ; the phase-lag peak is consistent for these saturations.

Resistivity and phase-lag results are consistent with the result presented by Schmutz et al. (2012), acquired on the same medium with industrial non-wetting oils.

TDIP measurements were also taken on the same medium with the same saturations of Oil F (Table 2). Results show a clear increase in both resistivity and normalized chargeability with the increasing oil ratio. Values increase from 75 $\Omega \cdot \text{m}$ and 10 ms for $S_w = 100\%$ to 925 $\Omega \cdot \text{m}$ and 164 ms for $S_w = 20\%$. Although, the normalized chargeability values increase from 133 $\mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ at $S_w = 100\%$ to 177 $\mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ at $S_w = 20\%$ with a maximum at 182 $\mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ for $S_w = 40\%$.

4.2. TDIP and SIP measurements on the partially degraded oil: results

Measurements for Oil B were taken for four different saturations (Fig. 5 and Table 2): $S_w = 100\%$ (fully saturated with water), $S_w = 80\%$, $S_w = 60\%$, and $S_w = 40\%$. As for Oil F, the SIP results are presented in terms of resistivity magnitude and absolute phase value as a function of frequency (Fig. 5). The resistivity does not show a clear difference between the different saturations with a maximum of 85 $\Omega \cdot \text{m}$ for $S_w = 60\%$ and a minimum of 72 $\Omega \cdot \text{m}$ for $S_w = 80\%$. Considering the phase-lag values and associated errors, the absolute phase value does not show any difference between the different saturations. This oil shows neither the trend described for industrial non-wetting oils in Schmutz et al. (2012) nor the trend described for the wetting oils described in Revil et al. (2011). Quadrature conductivity values at 1 Hz (Table 2) show a slight increase for $8.10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ for $S_w = 100\%$ to $11.10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ for $S_w = 40\%$. Considering the associated errors, this increase is not significant.

TDIP measurements were also taken on the same medium with the same saturations of Oil B (Table 2). The results do not show a clear change in either resistivity or chargeability with increasing oil ratio. Values show few variations from 84 $\Omega \cdot \text{m}$ and 5 ms for $S_w = 100\%$ to 87 $\Omega \cdot \text{m}$ and 4 ms for $S_w = 60\%$. The normalized chargeability values decrease from 59 $\mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ at $S_w = 100\%$ to 51 $\mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ at $S_w = 20\%$ with a minimum at 46 $\mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ for $S_w = 40\%$.

Comparing the behaviors of the Oil F and Oil B, for similar oil saturations, we can see a decrease in the resistivity magnitude, normalized chargeability, and the quadrature conductivity for Oil B.

5. Electrical behavior of the contaminated area on the field

5.1. Measurement strategy

In 2009, after the excavation of the first decimeters of soil, eight resistivity profiles were taken over the contaminated area (Figs. 6 and 7). In 2012, considering the free-phase-thickness map available, we chose to take six resistivity profiles across the most contaminated area (Fig. 4). Chargeability measurements were taken on three of these profiles, following the precautions detailed in the Materials and methods section. These measurements are detailed in Table 3.

On specific areas: upstream, in the center, and downstream of the contamination, four SIP soundings were realized (Fig. 4).

5.2. Resistivity and TDIP inversion and interpretation

The Electrical Resistivity Tomography and TDIP tomographies have been inverted using Res2DInv (Loke and Barker, 1996) with the same inversion parameters for each profile: damping factors increased with depth, flatness filter ratio of 1.00, and the Gauss Newton optimization algorithm.

The distribution of resistivity obtained after inversion of three typical profiles is shown in Fig. 6. The water table is between 8- and 9-m deep for all profiles. Two mainly horizontal layers are visible: a resistive layer ($>600 \Omega \cdot \text{m}$) of 10-m thickness overlying a more conductive layer (100–300 $\Omega \cdot \text{m}$). The resistivity values of the first 10-m thick layer were extracted from all the profiles, averaged, and interpolated in the x-y plane with Surfer, developed by Golden software. The resulting maps are presented in Fig. 7.

In 2009, the first layer showed that resistivity values comprise between 600 and 1500 $\Omega \cdot \text{m}$ (Fig. 6); no important changes were observed between the contaminated and the non-contaminated areas on the resistivity profile. The map of resistivity values of the 0–10-m-deep slice showed a slight decrease in resistivity values of about 10% in the contaminated area (Fig. 7). In contrast, in 2012, the 0–10-m-deep slice shows a decrease in resistivity values of more than 20% between the contaminated and non-contaminated areas (Fig. 7); resistivity values are about 800 $\Omega \cdot \text{m}$ in the contaminated area, whereas the resistivity values outside the contaminated area are mainly over 1000 $\Omega \cdot \text{m}$. Between 2009 and 2012, in the contaminated area, the resistivity values of the 0–10-m-deep slice decreased by 40% (Fig. 7). Outside the contaminated area, the resistivity profiles show the same trend between 2009 and 2012 (Fig. 6). Moreover, the comparison of data extracted at the same point upstream of the contamination, in 2009 and 2012, indicates the same depth for the interface between the surface resistive medium and the deep conductive medium. The deep conductive medium has the same resistivity in 2009 and in 2012. The surface resistive medium has a higher resistivity value in 2012 than in 2009. This is possibly due to water content variations; 2009 measurements were made in October, whereas the 2012 measurements were made in July, which was a totally dry month. According to the studies made on a hydrocarbon contaminated site undergoing biodegradation (Abdel Aal et al., 2006; Atekwana and Atekwana, 2010, among others), areas prone to biodegradation show a decrease in resistivity. The presence of biodegradation in the studied site is attested by the presence of biofilms in the piezometers of the contaminated area.

The decrease in the resistivity values in the first 10 m corresponds to the biodegradation of the residual oil present below the contaminated area in the vadose zone and in the capillary fringe.

In 2012, the distribution of normalized chargeability, calculated from inverted resistivity and chargeability values, is similar for the three profiles, and an example is shown in Fig. 6. As for the resistivity results, two layers are observable: a non-chargeable layer ($<10 \mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) with a variable thickness of between 5 and 15 m overlying a chargeable layer ($>300 \mu\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). The increase in normalized chargeability values with depth indicates a change in the surface conduction (Slater and Lesmes, 2002), probably due to the lithology. According to the geological logs of this site, the non-chargeable layer corresponds to the puddingstones, whereas the chargeable values correlate with the presence of clayey silts. Contrary to the resistivity profiles, no changes are visible between the contaminated area and the non-contaminated area. Normalized chargeability seems not to be impacted by the presence of contamination or by its biodegradation.

5.3. SIP interpretation

The four SIP soundings were implemented in accordance with environmental knowledge of the contamination location, and with the previous geophysical results. Soundings PPS1 and PPS3 were placed in the

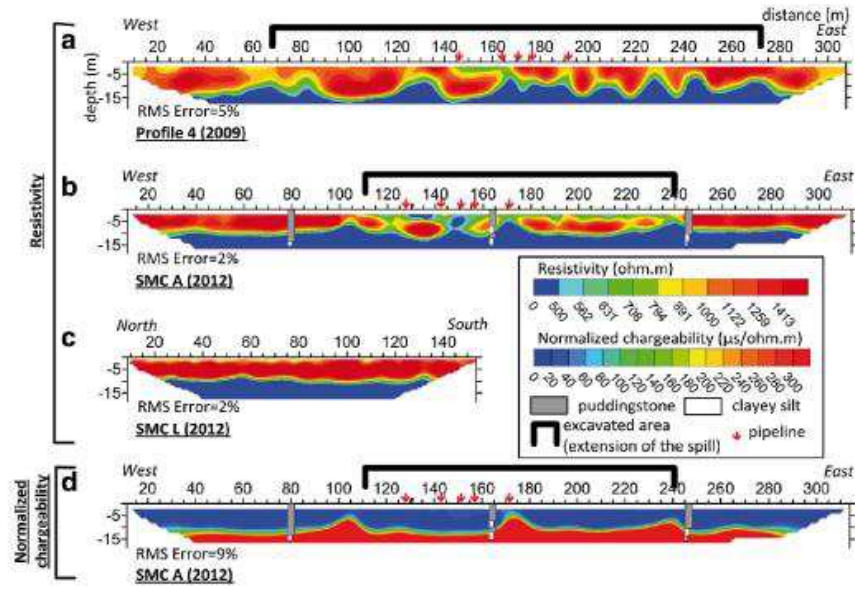


Fig. 6. Resistivity and normalized chargeability profiles: a) resistivity profile made in 2009 above the contaminated area, b) resistivity profile made in 2012 above the contaminated area, c) resistivity profile made in 2012 outside the contaminated area, d) normalized chargeability profile made in 2012 above the contaminated area.

most contaminated area, and soundings PPS2 and PPS4 were located upstream and downstream of the contamination, respectively (Fig. 4). We will focus on soundings PPS2 and PPS3 in order to differentiate the non-contaminated area from the most polluted one. PPS2 (upstream) was measured in a high resistivity and low chargeability area, whereas PPS3 (highest pollution) was placed in a low resistivity

and low chargeability area (Fig. 7). Fig. 8(a) and (b) shows the complex resistivity characteristics, amplitude and phase versus distance AB/2 at 1 Hz. An inversion of the 1-Hz resistivities was undertaken using three layers: (i) the first two layers describing the first 10 m are the most interesting for characterizing the present contamination, (ii) PPS2 shows a 4.1-m-thick layer having a resistivity of 1360 $\Omega \cdot m$ overlying a 9.7-m-

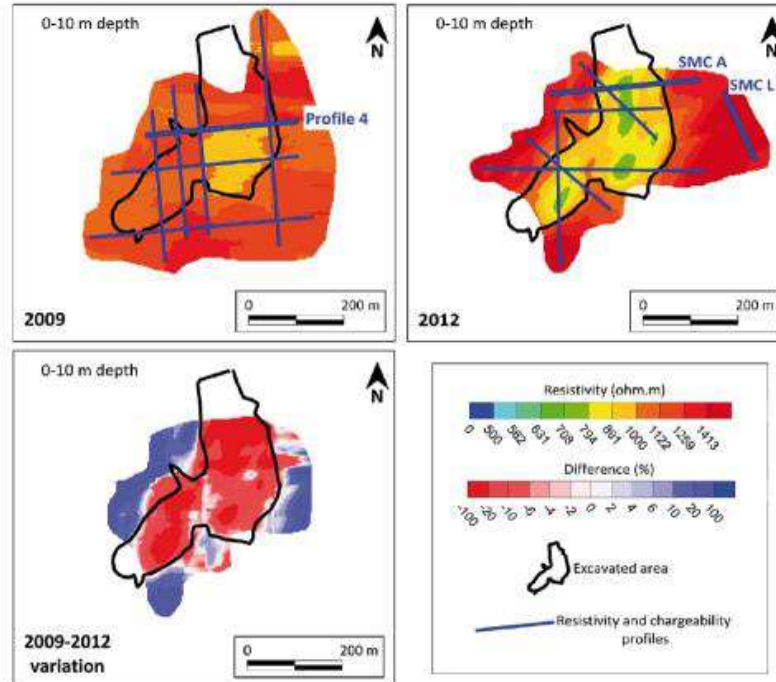


Fig. 7. Evolution of the resistivity values of the 0–10-m-deep slice for the period 2009–2012.

Table 3
Summary of resistivity and TDIP measurements made in 2012 on the site; 'a' is the smallest electrode spacing.

Line	Date	Parameter used	Survey characteristics
SMC A	May 2012	Apparent resistivity & chargeability	General array; a = 2.5 m Length = 317.5 m
SMC B	May 2012	Apparent resistivity & chargeability	General array; a = 2.5 m Length = 237.5 m
SMC C	May 2012	Apparent resistivity & chargeability	General array; a = 2.5 m Length = 237.5 m
SMC D	June 2012	Apparent resistivity	General array reverse; a = 2.5 m Length = 317.5 m
SMC E	June 2012	Apparent resistivity	General array reverse; a = 2.5 m Length = 477.5 m
SMC F	June 2012	Apparent resistivity	General array reverse; a = 2.5 m Length = 237.5 m
SMC L	December 2012	Apparent resistivity	General array; a = 2.5 m Length = 157.5 m

thick layer having a resistivity of 970 Ω·m and (iii) PPS3 shows a 0.6-m-thick layer having a resistivity of 290 Ω·m overlying a 12.4-m-thick layer having a resistivity of 740 Ω·m. A resistivity decrease of the first meters can be seen for the PPS3 soundings compared with the PPS2 soundings. This result matches the results from the resistivity profiles, where a resistivity decrease was noted in the contaminated area. Until AB/2 = 60 m, the phase lag versus AB/2 shows an increase from a value of 5 mrad to a value of 17 mrad for the two soundings. This evolution brings it closer to

the presence of the clayey silts at depth. These polarizable elements may cause an increase in the phase lag at 1 Hz (Slater and Lesmes, 2002).

Fig. 8(c) and (d) shows the two spectra of phase and quadrature conductivity, respectively, obtained for PPS2 and PPS3 with AB/2 = 25 m. A modeling of the resistivity response, using characteristics encountered in the field such as resistivity and layer thickness, and its inversion, shows that distance AB/2 = 25 m represents an investigation depth of around 11 m and corresponds to the most contaminated depth. As shown in the laboratory results for the partially degraded oil, resistivity values are slightly lower (15%) for PPS3 located in the contaminated area, than for PPS2 located in the non-contaminated area. Quadrature conductivities show less than 10% difference between the two soundings. A phase-lag peak is visible at the frequency 366 mHz.

6. Synthesis and discussion

The aims of this study are to delineate the extent of hydrocarbon contamination and to appreciate the temporal evolution of some geoelectrical parameters. This paper highlights the importance of the choice of measurement parameters that have to be linked to the hydrocarbon pollution composition and to the biodegradation state. Effectively, as indicated above, these contaminations have to be understood as spatially and temporally varying objects from the physicochemical point of view. This leads to different electrical behaviors between the non-degraded oil (Oil F) and the oil partially degraded (Oil B).

To show the differentiated electrical behavior linked to a physico-chemical evolution for one contamination with time, we took measurements both in the field and on a laboratory scale. Field

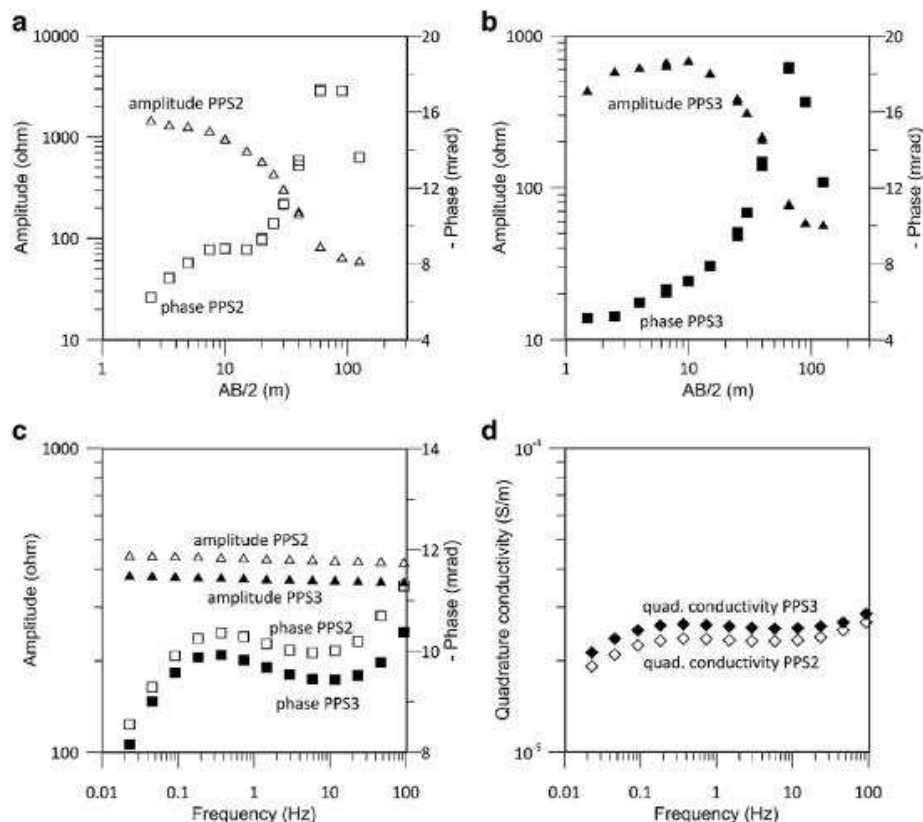


Fig. 8. Results of two SIP soundings: PPS2 located in the non-contaminated area and PPS3 located in the contaminated area; a) and b) the apparent resistivity and phase vs. AB/2 for PPS2 and PPS3, respectively; c) amplitude and phase lag vs. frequency for the distance AB/2 = 25 m; d) quadrature conductivity vs. frequency for the distance AB/2 = 25 m.

measurements were taken on a hydrocarbon contaminated site on two occasions: DC measurements were done just one month after the pipe breakage in 2009 (fresh oil), and the DC and IP measurements were done in 2012 (partially degraded oil). The laboratory measurements were used to improve the interpretation of the field measurements; the evolution of the laboratory IP response between the fresh and partially degraded oil can be considered as an analog to the temporal evolution of this oil in the field. Care has to be regarding a number of considerations: (i) the oil content present in the field, probably less than 50% in the free phase and less than a few percent in the vadose zone, including the smear zone (Atekwana and Atekwana, 2010), (ii) the medium used for laboratory measurements, which is different from the puddlingstones present on the site, (iii) the saturated conditions used for laboratory measurements, which are different from the unsaturated conditions in the vadose zone, and (iv) the fact that the analyzed oil is extracted from the oil recovery tank, but not from the place where the field measurements were taken. Unfortunately, no measurements were available on soil cores taken from the site, because drilling was not allowed.

The laboratory analysis was undertaken on a well-constrained sandy medium with both fresh and partially biodegraded oil, extracted from the contaminated site in 2012. The fresh oil (Oil F) extracted in 2012 is considered to be the one characterizing the initial contamination, but it also means that, at the present time, all the oil is not degraded. In contrast, the partially degraded oil (Oil B) is considered to define the majority of the oil present on the site. Considering Oil F, laboratory measurements taken on a well-constrained sandy medium show an increase in resistivity, phase-lag, and normalized chargeability with increasing oil content. The resistivity and phase-lag behaviors of the so called non-degraded oil are the same as the non-wetting oil described in Schmutz et al. (2010). In this case, the electrically resistant oil replaces the relatively conductive pore solution and tends to increase the global resistivity. Moreover, the quadrature conductivity of this non-degraded oil shows a modification of interfacial phenomena and an increase in surface conductivity with oil content at low frequencies. This trend is different from the one described in Revil et al. (2011), who noted a decrease in the quadrature conductivity with the increase in oil content of both wetting and non-wetting oils. From the laboratory measurement experience, if non-degraded oil was present in the field it should modify resistivity, normalized chargeability, and SIP parameters.

Considering Oil B, the laboratory experiments indicate a slight decrease in resistivity and no change in quadrature conductivity with increasing oil content. However, we have to keep in mind that this oil is subject to ongoing biodegradation and that its chemical properties are susceptible to further change. The response of Oil B could correspond to an intermediate state between the wetting oil and the non-wetting oil described in Revil et al. (2011). According to experiments led by Abdel Aal et al. (2004), when the oil is biodegraded, the trend is an increase in both the in-phase and quadrature conductivities. Thus, Oil B might approach a wetting behavior with time.

Measurements taken in the field in 2009 on fresh non-degraded oil show only a slight resistivity difference over a small surface between the clean soil and the contaminated soil in the vadose zone. Indeed, at this date, only the vadose zone had been impacted and the relatively weak amount of resistive petroleum oil in the ground did not cause an increase in the initial resistivity. Measurements taken in 2012 also do not show a resistivity value increase at the source zone at the depth associated with the presence of the free-phase (Fig. 3). However, a decrease of resistivity values is notable between the contaminated area and the surrounding clean medium in 2012. In the period 2009–2012, we clearly observe a decrease in resistivity values in the contaminated area, especially in the vadose zone. As we could access oil from the extraction spill, but not from a specific place in the vadose zone, it seems reasonable to assume that the hydrocarbon residual contamination is more degraded than the free phase (both Oil F and Oil B) used for the laboratory measurements, because of the action of bacteria. The degradation by bacterial organisms releases by-products, which are

electrically conductive such as polar components (Revil et al., 2011) that can explain the decrease in resistivity values.

Field measurements made in 2012 do not show any modification between the contaminated and non-contaminated area for normalized chargeability and quadrature conductivity values. In addition, growth in bacterial cells is supposed to increase the quadrature conductivity (Abdel Aal et al., 2010), but there is no increase in the quadrature conductivity for the PPS3 sounding located in the contaminated area, despite signs of biodegradation there. Normalized chargeability measurements are not affected by the presence of oil under degradation. The presence of the contamination under biodegradation on this site does not change the capacitive part of the conduction despite the active biodegradation, but the ohmic part of the conduction induced by the modification of the fluid chemistry and by the release of conductive by-products is changed.

These observations led us to the conclusion that to be efficient, it is necessary to know whether the majority of the oil is non-degraded or (partially) degraded. For the second case, acquiring chargeability and phase-lag parameters in this study case to locate the contamination did not bring additional information, as they did not undergo any change.

Nonetheless, normalized chargeability values were very useful in characterizing the lithological geometry. Effectively, by choosing well-suited chargeability acquisition parameters, we were able to follow precisely the marls roof, in accordance with the geological logs describing the area (Fig. 2).

In future works, field time-lapse measurements on hydrocarbon contaminated sites, supported by laboratory measurements on soil cores, could help in understanding the response mechanisms, their evolution, and the appreciation of the limitations of surface geophysical methods. Many situations may be encountered, due to the diversity of contaminants and the diversity of their alteration. Special effort has to be made to identify the chemical nature of the contaminants and to understand the interactions of the contaminants with the support to understand better and to anticipate the geoelectrical response.

Acknowledgments

The authors thank the CIFRE grant and the Region Aquitaine for their financial support. We want to thank also the Serpol society for their useful help on the site and the Geophy society (especially Olivier Dusotoit) for their 2009 electrical measurements. We want to thank Patrick Hohener from the Aix Marseille University for his helpful documents and his constructive comments. Finally, we want to thank the reviewers and the editor for their useful comments on this manuscript.

References

- Abdel Aal, G.Z., Atekwana, E.A., Slater, L.D., Atekwana, E.A., 2004. Effect of different phases of diesel biodegradation on low frequency electrical properties of unconsolidated sediments. Symposium on the Appl. of Geophys. to Eng. and Env. Probl. (SAGEEP), Proceedings, pp. 386–395.
- Abdel Aal, G.Z., Slater, L.D., Atekwana, E.A., 2006. Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. *Geophysics* 71, H13–H24.
- Abdel Aal, G.Z., Atekwana, E.A., Atekwana, E.A., 2010. Effect of bioclogging in porous media on complex conductivity signatures. *J. Geophys. Res.* 115, G00–G07.
- Atekwana, E.A., Atekwana, E.A., Rowe, R.S., Werkema Jr., D.D., Legall, F.D., 2004. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. *J. Appl. Geophys.* 56, 281–294.
- Atekwana, E., Atekwana, E., 2010. Geophysical signatures of microbial activity at hydrocarbon contaminated sites: a review. *Surv. Geophys.* 31, 247–283.
- Benson, A., Payne, K., Stubben, M., 1997. Mapping groundwater contamination using DC resistivity and VLF geophysical methods: a case study. *Geophysics* 62, 80–86.
- Bömer, F., Grubbe, M., Schön, J., 1993. Contamination indications derived from electrical properties in the low frequency range. *Geophys. Prospect.* 41, 83–98.
- Breede, K., Kemna, A., Esser, O., Zimmermann, E., Vereecken, H., Huisman, J., 2012. Spectral induced polarization measurements on variably saturated sand–clay mixtures. *Near Surf. Geophys.* 10, 479–489.
- Chow, R.S., Tse, D.L., Takamura, K., 2004. The conductivity and dielectric behavior of solutions of bitumen in toluene. *Can. J. Chem. Eng.* 82, 840–845.

- Dahlin, T., 2000. Short note on electrode charge-up effects in dc resistivity data acquisition using multi-electrode arrays. *Geophys. Prospect.* 48, 181–187.
- Dahlin, T., Leroux, V., 2012. Improvement in time-domain induced polarization data quality with multi-electrode systems by separating current and potential cables. *Near Surf. Geophys.* 10, 545–565.
- Ghorbani, A., Camerlynck, C., Florsch, N., 2009. CR1Div: a Matlab program to invert 1D spectral induced polarization data for the Cole-Cole model including electromagnetic effects. *Comput. Geosci.* 35, 255–266.
- Kemna, A., Binley, A., Ramirez, A., Daily, W., 2000. Complex resistivity tomography for environmental applications. *Chem. Eng. J.* 77, 11–18.
- Kemna, A., Binley, A., Cassiani, G., Niederleithinger, E., Revil, A., Slater, L., Williams, K.H., Orozco, A.F., Haeggel, F.-H., Hordt, A., Kruschwitz, S., Leroux, V., Titov, K., Zimmermann, E., 2012. An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications. *Near Surf. Geophys.* 10, 453–468.
- King, V., Olhoeft, G., 1989. Mapping organic contamination by detection of clay-organic processes. *Conf. on Pet. Hydrocarb. Org. Chem. in Groundw. AGWSE/API* 627–640.
- Lee, J.-Y., Cheon, J.-Y., Lee, K.-K., Lee, S.-Y., Lee, M.-H., 2001. Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 50, 139–158.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P., Ghorbani, A., 2008. Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *J. Colloid Interface Sci.* 321, 103–117.
- Loke, M.H., Barker, R.D., 1996. Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-newton method. *Geophys. Prospect.* 44, 131–152.
- Martinho, E., Almeida, F., Matias, M.S., 2006. An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements. *J. Appl. Geophys.* 60, 27–40.
- Olhoeft, G.R., 1985. Low-frequency electrical properties. *Geophysics* 50, 2492–2503.
- Petiau, G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure Appl. Geophys.* 157, 357–382.
- Poortinga, A.T., Bos, R., Norde, W., J. B. H., 2002. Electrical double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 47, 1–32.
- Radic, T., 2004. Elimination of cable effects while multi-channels SIP measurements. 10th Eur. Meet. of Env. Eng. Geophys.
- Revil, A., Florsch, N., 2010. Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media. *Geophys. J. Int.* 181, 1480–1498.
- Revil, A., Schmutz, M., Batzle, M.L., 2011. Influence of oil wettability upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysics* 76, A31–A36.
- Sauk, W.A., 2000. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *J. Appl. Geophys.* 44, 151–166.
- Schmutz, M., Revil, A., Vaudelet, P., Batzle, M., Vinas, E., A. W., 2010. Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophys. J. Int.* 183, 211–224.
- Schmutz, M., Blondel, A., Revil, A., 2012. Saturation dependence of the quadrature conductivity of oil-bearing sands. *Geophys. Res. Lett.* 39, 103402.
- Schwartz, N., Furman, A., 2012. Spectral induced polarization signature of soil contaminated by organic pollutant: experiment and modeling. *J. Geophys. Res.* 117, B10203.
- Slater, L.D., Lesmes, D., 2002. IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics* 67, 77–88.
- Ustra, A., Slater, L., Ntarlagiannis, D., Elis, V., 2012. Spectral induced polarization (SIP) signatures of clayey soils containing toluene. *Near Surf. Geophys.* 10, 503–515.
- Vanhala, H., Soiminen, H., Kukkonen, I., 1992. Detecting organic chemical contaminants by spectral-induced polarization method in glacial till environment. *Geophysics* 57, 1014–1017.
- Vanhala, H., 1997. Mapping oil-contaminated sand and till with the spectral induced polarization (SIP) method. *Geophys. Prospect.* 45, 303–326.
- Vaudelet, P., Revil, A., Schmutz, M., Franceschi, M., Begassat, P., 2011a. Changes in induced polarization associated with the sorption of sodium, lead, and zinc on silica sands. *J. Colloid Interface Sci.* 360, 739–752.
- Vaudelet, P., Schmutz, M., Pessel, M., Franceschi, M., Guerin, R., Atteia, O., Blondel, A., Ngomseu, C., Galaup, S., Rejiba, F., Begassat, P., 2011b. Mapping of contaminant plumes with geoelectrical methods: a case study in urban context. *J. Appl. Geophys.* 75, 738–751.
- Weller, A., Börner, F.D., 1996. Measurements of spectral induced polarization for environmental purposes. *Environ. Geol.* 27, 329–334.
- Weller, A., Nordsiek, S., Debschütz, W., 2010. Estimating permeability of sandstone samples by nuclear magnetic resonance and spectral-induced polarization. *Geophysics* 75, E215–E226.
- Weller, A., Breede, K., Slater, L., Nordsiek, S., 2011. Effect of changing water salinity on complex conductivity spectra. *Geophysics* 76 (6), F315–F327.
- Zisser, N., Kemna, A., Nover, G., 2010. Dependence of spectral-induced polarization response of sandstone on temperature and its relevance to permeability estimation. *J. Geophys. Res.* 115, B09214.

5.4. Conclusion et discussion sur la caractérisation d'une pollution hydrocarbonée massive

Afin de caractériser au mieux la pollution hydrocarbonée massive présente, des méthodes géophysiques ont été mises en œuvre sur le site.

Avant de caractériser la contamination, des investigations géophysiques ont été mises en œuvre pour caractériser le contexte géologique, hydrogéologique et déterminer la position des pipelines. La méthode géoradar a été pertinente pour localiser ces pipelines. Les tomographies de chargeabilité normalisée ont permis d'identifier et de délimiter le toit des limons argileux. Les méthodes géoradar, sismique et électromagnétique n'ont pas été pertinentes pour caractériser le contexte géologique et hydrogéologique du site.

Pour savoir à quelle réponse géoélectrique s'attendre sur le terrain en présence de contamination, des mesures ont été réalisées en laboratoire sur de l'huile non dégradée et sur de l'huile partiellement dégradée (Chapitre 4.7.) : (i) la présence d'huile non dégradée induit une augmentation de la résistivité, de la chargeabilité et de la conductivité en quadrature ; (ii) l'augmentation de l'état de dégradation de cette huile induit une diminution de ces paramètres.

En 2009, moins de deux mois après la rupture du pipeline, c'est-à-dire lors de la descente gravitaire des hydrocarbures, des mesures de tomographie de résistivité électrique ont été réalisées dans l'objectif de caractériser la pollution présente sur le site. Aucune modification de la résistivité n'a été notée entre la zone contaminée et la zone non contaminée.

En 2012, la campagne géophysique menée sur le terrain a montré une diminution notable de la résistivité dans la zone résiduelle par rapport à la zone non impactée et par rapport aux mesures réalisées en 2009. Dans la zone résiduelle, considérée comme une zone propice à la biodégradation (Lee *et al.*, 2001), la dégradation des hydrocarbures provoque l'augmentation de la teneur en acides organiques (Soltani, 2004) électriquement conducteurs (Revil *et al.*, 2011) qui peuvent expliquer la diminution de résistivité dans la zone résiduelle.

Les mesures de PPT et de PPS réalisées en 2012 sur le site n'ont pas noté d'augmentation de la chargeabilité normalisée dans la zone résiduelle, voire ont noté une diminution. Cette diminution pourrait être liée (i) à une hétérogénéité lithologique localisée ou (ii) à la présence d'huile dégradée qui diminuerait la conductivité en quadrature du milieu de la même façon que l'huile mouillante étudiée par Revil *et al.* (2011). Contrairement aux travaux d'Abdel Aal *et al.* (2006), la présence de

bactéries qui se comportent comme des colloïdes (Poortinga *et al.*, 2002) n'a pas eu d'impact majeur sur la conduction de surface. Les mesures géoélectriques réalisées en 2012 montrent que la contamination présente dans la zone résiduelle modifie notablement la part ohmique de la conduction, mais il semblerait que la part capacitive n'ait été que très peu affectée.

Il est important de souligner que les mesures de PPS réalisées en laboratoire ont été essentielles dans cette étude. Ceci est d'autant plus vrai au vu de la diversité des comportements mesurés sur des milieux sableux simples (Chapitre 4). En 2012, la pollution étant récente (3 ans), il était difficile d'appréhender dans quelle mesure la contamination avait pu être dégradée, même si des indices de biodégradation active existent sur ce site. Dans un premier temps, des mesures en laboratoire avaient été réalisées sur de l'huile non dégradée, la réponse attendue en 2012 était donc globalement résistante et chargeable. Les premières mesures de terrain en 2012 (tomographies de résistivité et de chargeabilité électrique) ont indiqué que la zone contaminée ne présentait pas la réponse plus résistante attendue, et qu'au contraire cette zone présentait des résistivités plus faibles au niveau de la zone vadose que l'encaissant sain. Une bibliographie assez large existe sur les effets de la biodégradation des hydrocarbures sur la réponse géoélectrique (Abdel Aal *et al.*, 2004 ; 2010 ; Atekwana et Atekwana, 2010). Cependant, la réalisation de mesures en laboratoire complémentaires sur des huiles partiellement dégradées nous a permis de conforter l'hypothèse d'une diminution de la résistivité en relation avec la présence d'huile partiellement dégradée.

Le site pollué décrit dans ce chapitre est cependant particulier puisqu'il est localisé dans une réserve naturelle. Dans la mesure où la majorité des sites pollués aux hydrocarbures sont en zone urbaine, nous avons étudié un site pollué « classique » pour les bureaux d'étude en environnement. Ce travail constitue l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 6 : Géophysique appliquée à un site urbain

Parmi le millier de sites pollués aux hydrocarbures répertoriés par la base de données Basol en France, un grand nombre d'entre eux est localisé en milieu urbain. Dans ces conditions, les limitations géophysiques sont nombreuses. On peut citer :

- les surfaces à découvert sont parfois trop restreintes pour déployer un dispositif de surface du type de la tomographie de résistivité électrique ;
- la présence d'éléments métalliques en surface ou enterrés qui peuvent interférer (i) avec les méthodes de résistivité électrique en engendrant des phénomènes de courts-circuits et (ii) avec les méthodes électromagnétiques en augmentant le phénomène d'induction et en rendant la méthode inopérante pour décrire la conductivité du sous-sol (McNeill, 1980) ;
- la présence de bruit anthropique, notamment électromagnétique, lié à la présence de lignes haute tension, de voies de chemin de fer... ;
- l'impossibilité, voire l'interdiction de percer le revêtement de surface pour la mise en œuvre des méthodes telles que la tomographie de résistivité électrique ;
- la circulation, notamment automobile, qui ne peut pas être interrompue ;
- la difficulté à mettre en place des forages suffisamment profonds pour réaliser des mesures entre forages ou forage-surface pertinentes, notamment lorsque la base de l'aquifère superficiel n'est située qu'à quelques mètres de profondeur ; en effet, la « loi sur l'eau et les milieux aquatiques » du 30 décembre 2006 interdit de mettre en connexion hydraulique des aquifères superposés ;
- l'hétérogénéité des formations anthropocènes qui complexifie l'interprétation des résultats.

Peu de références bibliographiques s'attachent à caractériser des pollutions en milieu urbain. La méthode géophysique la plus couramment utilisée en milieu urbain est le géoradar, dans l'objectif de repérer des objets enterrés comme les canalisations ou les fûts (Journée technique nationale ADEME-AGAP sur la thématique « Géophysique et sites pollués », 2011). Cependant, cette méthode donne des résultats mitigés pour l'étude des pollutions (Cassidy, 2007). Des solutions alternatives aux méthodes de résistivité électriques « classiques » peuvent également être mises en œuvre. Le panache d'une pollution hydrocarbonée localisé sous un îlot d'habitation a été localisé par Naudet *et al.* (2011). Ces derniers ont mis en œuvre un profil de résistivité électrique en forme de C dans des champs autour de l'îlot d'habitation. Les auteurs ont ensuite utilisé le logiciel ERTLab pour inverser les données de résistivité apparente et sont parvenus à délimiter l'extension du panache, sans avoir besoin de se situer à l'aplomb de celui-ci.

Chambers *et al.* (2010) font part d'une des rares études de suivi temporel réalisée sur un site urbain. Sur un site d'extension restreinte, ils ont réalisé des mesures de résistivité électrique entre

forages, qui leur a également permis de se situer au plus proche de leur objet d'étude, et d'améliorer le rapport signal/bruit. Les auteurs sont ainsi parvenus à suivre les effets d'une bioremédiation.

Afin de s'affranchir des limitations inhérentes à la méthode de résistivité électrique, et notamment de l'implantation nécessaire d'électrodes dans le milieu, des méthodes dites électrostatiques ou capacitives¹⁸ ont été développées (Loke *et al.*, 2013). Pour l'étude des sites pollués, cette méthode a été pertinente pour cartographier une pollution en métaux dissous à moins d'un mètre de profondeur (Deceuster *et al.*, 2005).

Au vu de ces quelques références, il est légitime de se poser la question : la méthode de tomographie de résistivité électrique « classique » a-t-elle une place dans une étude sur un site urbain ? Quelles sont les contraintes de mise en œuvre de cette technique sur un site urbain ? En utilisant la méthode de tomographie de résistivité électrique, quelle est la variation de résistivité électrique sur un site urbain au cours d'une année ? Peut-on envisager l'étude géoélectrique différemment, par exemple en se servant des « pollutions métalliques » comme points d'injection de courant pour imager le sous-sol ?

Pour tenter de répondre à ces questions, un site situé en milieu urbain a été plus particulièrement étudié. Dans une première partie le contexte général du site sera exposé. Afin de mieux comprendre l'hydrogéologie du site, des mesures de tomographies de résistivité électrique ont été acquises et les résultats sont présentés dans une deuxième partie. Dans une troisième partie, nous verrons l'influence que peut avoir la présence d'une structure conductrice en surface sur les mesures de tomographie de résistivité électrique, et l'intérêt de mesures en laboratoire pour détecter des phénomènes de courts-circuits sur le terrain. Une quatrième partie présentera la variation du signal géoélectrique du site sur une période de 10 mois. Ces mesures de terrain, sensibles à la fois au bruit électromagnétique et aux variations des paramètres physiques et chimiques du site, doivent indiquer le seuil à partir duquel le suivi d'une remédiation peut être pertinent.

¹⁸ Les méthodes électrostatiques, qui correspondent à une généralisation des méthodes électriques pour des milieux diélectriques (Tabbagh *et al.*, 1993), induisent un couplage capacitif par le biais de pôles métalliques à l'instar du contact galvanique avec le sol obtenu avec des électrodes (Panissod *et al.*, 1998). De même que pour la méthode de résistivité électrique, la profondeur d'investigation dépend de la taille du dispositif ; le plus grand avantage de la méthode électrostatique est que le principe même de la méthode en fait un système portable, rapide à mettre en œuvre.

6.1. Contexte général et pollution présente sur le site

Une pollution aux hydrocarbures a été découverte dans le puits d'un particulier situé en aval d'une station-service en 2002, dont l'origine suspectée est la station-service. Des objectifs de diagnostic et de dépollution ont été fixés au gestionnaire de la station-service : (i) localiser la zone source afin de la dépolluer, (ii) réaliser un suivi de la qualité des eaux souterraines, et (iii) diminuer les concentrations en hydrocarbures dissous présents dans la nappe. Ce site est donc suivi depuis une dizaine d'années par des bureaux d'études en environnement.

6.1.1. Description et occupation du site

Le site est localisé en bordure de départementale, dans un contexte urbain : la station-service est bordée à l'est par des habitations et à l'ouest par une zone commerciale.

La station-service présente une activité importante : plus de 68 m³ de carburant y sont distribués quotidiennement. La départementale située en bordure de site est un axe de circulation important, avec un débit journalier de plusieurs milliers de véhicules.



Figure 6-1 : Occupation du site.

6.1.2. Contexte géologique et hydrogéologique régional

La zone d'étude se situe dans la partie nord du bassin sédimentaire aquitain. La topographie présente environ un mètre de dénivelé sur l'ensemble du site. La séquence géologique régionale est la suivante (Carte géologique BRGM 1/50000° n°803, feuille de Bordeaux) :

- colluvions d'origine fluviale et éolienne du Plio-quaternaire, associées au système alluvial de la Garonne. Ces dépôts sont principalement constitués de sables moyens à fins d'une épaisseur supérieure au mètre ;
- sables du Miocène supérieur ;
- calcaires gréseux à faible fraction argileuse du Miocène inférieur, dont la puissance varie entre quelques centimètres à une dizaine de mètres ;
- marnes et argiles à nodules calcaires de l'Oligocène supérieur, d'une épaisseur centimétrique à métrique ;
- calcaires à astéries de l'Oligocène moyen ;
- molasses de l'Oligocène inférieur devenant argileuses vers la base de la formation, puis passant à une série détritique de faible épaisseur constituée de marnes et de calcaires lacustres.

Trois nappes sont présentes dans les formations superficielles et peuvent être impactées par la pollution aux hydrocarbures. La nappe libre plio-quaternaire se développe lorsque les colluvions sont suffisamment épaisses. La nappe miocène est alimentée soit depuis la nappe plio-quaternaire par drainage, soit par recharge directe au niveau de ses zones d'affleurement. Ces deux nappes sont localement drainées par la Jalle et ont un écoulement dirigé vers le nord-est.

La nappe oligocène sous-jacente, qui se développe au sein des calcaires à astéries est alimentée pour une faible part au niveau des zones d'affleurement. Le toit de l'aquifère est formé par les marnes de l'Oligocène supérieur, mettant l'aquifère en charge. Aux endroits où les marnes sus-jacentes sont absentes, l'aquifère de l'Oligocène moyen est alimenté par drainage par les aquifères sus-jacents plio-quaternaire et miocène. Le mur de la nappe oligocène est constitué des marnes et calcaires lacustres de l'Oligocène inférieur. La puissance de cet aquifère peut atteindre 80 m. Au droit du site, les nappes plio-quaternaire et miocène sont en communication hydraulique directe et regroupées puisque aucune formation imperméable ne les sépare.

6.1.3. Contexte géologique et hydrogéologique local

Des piézomètres ont été installés dans le cadre du suivi de la qualité de la nappe. Lors de la phase de forage, une description des formations géologiques rencontrées a été systématiquement effectuée (Figure 6-2).

6.1.3.1. Données géologiques de sondages

Les sondages mettent en évidence depuis la surface, et sur une épaisseur de 3 à 10 m, une formation sableuse attribuée au Plio-quaternaire et au Miocène supérieur (Figure 6-2). Au sein de cette formation sableuse, la lithologie et la granulométrie varient : elle est reconnue sous la forme de sables bruns, de sables gris ou de sables argileux. En dessous de cette formation sableuse, des marnes avec des passées sableuses et calcaires sont reconnues.

Certains sondages mettent également en évidence la présence de remblais sur une épaisseur de 20 cm à 1 m au niveau de la zone de parking et de la station-service (Figure 6-2).

6.1.3.2. Sols et eaux souterraines

Tous les piézomètres ont été installés sur la hauteur de la formation sableuse aquifère mio-plio-quaternaire. L'épaisseur de cette nappe libre varie en fonction de la profondeur du toit des marnes sous-jacentes. Le réseau piézométrique permet d'obtenir les directions d'écoulement de la nappe libre : ceux-ci sont dirigés globalement vers le nord-est (Figure 6-3).

Les formations superficielles présentent une forte hétérogénéité lithologique ; les écoulements au sein de la nappe libre sont irréguliers :

- les piézomètres situés dans l'axe de circulation des eaux par rapport à la station-service présentent des conductivités hydrauliques de l'ordre de 10^{-6} m.s^{-1} (Tableau 6-1, Figure 6-3) ;
- tous les piézomètres n'ont pas la même durée de recharge après une purge, les piézomètres les plus à l'est ont ainsi les temps de recharge les plus longs : PzK, PzN, PzP (Figure 6-2) ;
- les forages réalisés les plus à l'est, PzL, PzS, PzT (Figure 6-2) étaient secs jusqu'à atteindre le toit des marnes lors de leur mise en place. Depuis, seul le piézomètre PzS présente une recharge.

En tenant compte du fait que la topographie de la zone est plane, plusieurs explications concernant ces variations de conditions hydrogéologiques peuvent être proposées : (i) une barrière hydraulique naturelle, due à un changement latéral de faciès vers des formations moins perméables peut empêcher la circulation des eaux vers l'est, et (ii) la nappe libre présente au niveau de la station-service correspond à un aquifère perché.

Par ailleurs, la présence d'une barrière hydraulique, associée au dispositif de remédiation de la pollution, modifie localement les écoulements et crée une dépression piézométrique (partie 6.1.4.).

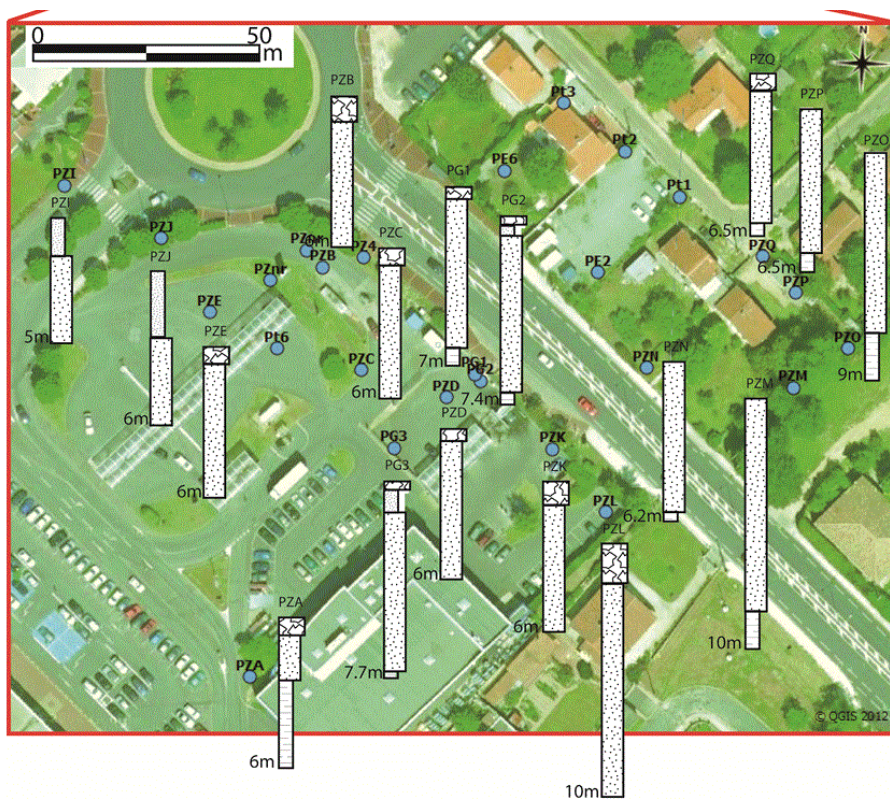
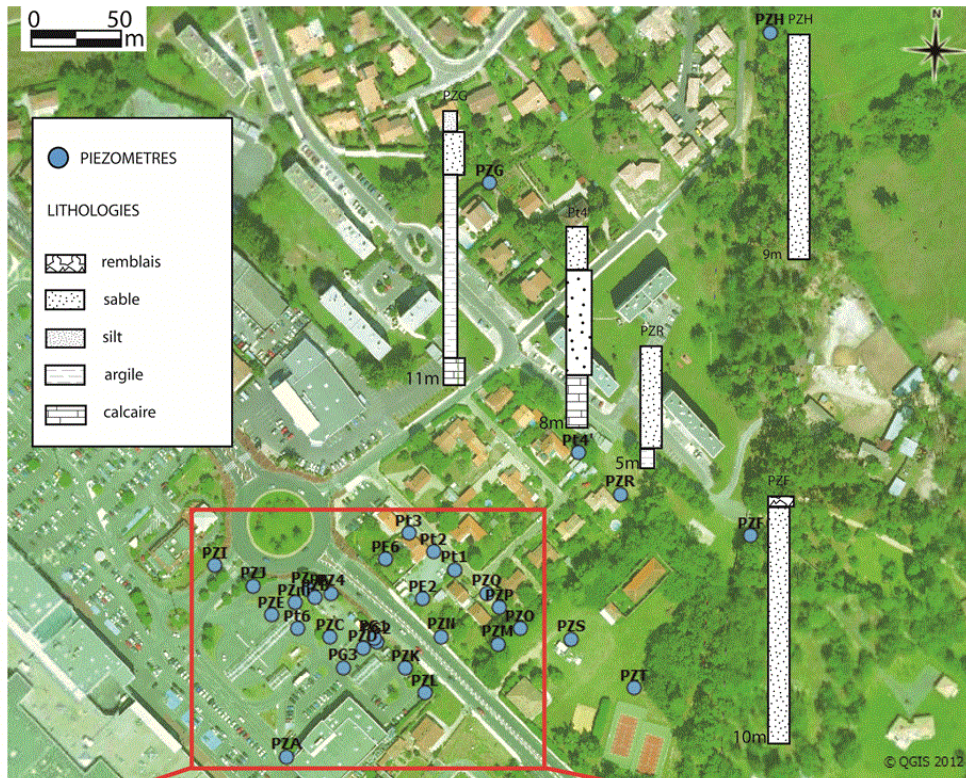


Figure 6-2 : Implantation des piézomètres sur le site et logs géologiques simplifiés associés. Les profondeurs indiquées sont les profondeurs maximales atteintes.

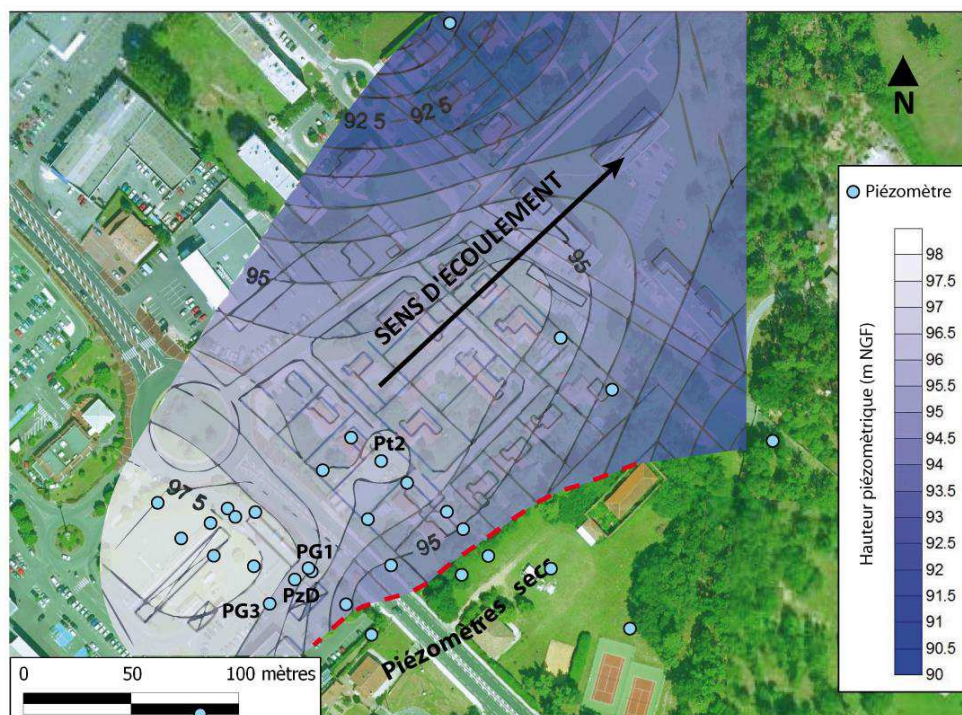


Figure 6-3 : Carte piézométrique réalisée en avril 2011.

Tableau 6-1 : Valeurs de conductivité hydraulique des piézomètres Pt2, PG1, PG3 et PzD mesurées à l'aide de la technique du « slug test ».

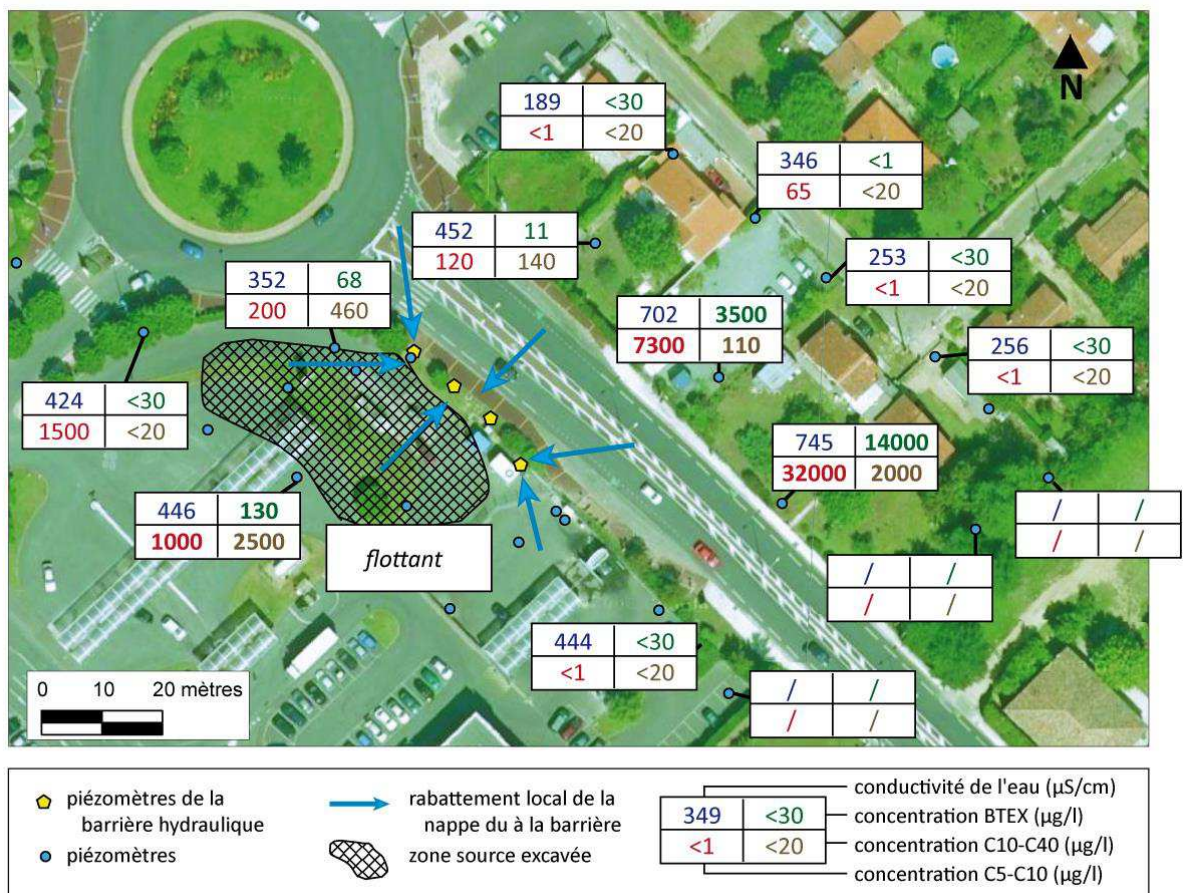
Piezomètre	Pt2	PG1	PG3	PzD
Conductivité hydraulique (10^{-6} m.s^{-1})	3.04	3.25	3.98	2.8

6.1.4. Contexte environnemental

Deux accidents majeurs ont eu lieu : en 1999, un déversement de supercarburant a eu lieu au cours du remplissage d'une cuve de la station-service et en 2009, une fuite sur une tuyauterie au niveau de la station-service a provoqué la perte d'environ 7 m^3 de supercarburant. La zone source de la pollution de 2009 a été excavée (Figure 6-4).

De 2004 à nos jours un traitement visant à limiter le transfert de polluants vers l'aval hydraulique a été mis en place. Quatre piézomètres (Figure 6-4) ont été équipés d'un système de pompage-écrémage : une pompe installée en fond de nappe crée un cône de rabattement de la nappe, et une pompe située au toit de la nappe pompe les hydrocarbures flottants attirés dans le cône de rabattement. Une fois la phase flottante épuisée, les pompes écrémeuses ont été retirées. Désormais les quatre piézomètres forment une barrière hydraulique : les quatre pompes installées en fond de nappe imposent un niveau piézométrique constant à une profondeur située entre 5 et 5.5 m. La dépression piézométrique créée, ou rabattement de la nappe, est maintenue depuis 2004

afin de limiter le transfert d'hydrocarbures dissous provenant de la station-service vers l'aval hydraulique. Les eaux pompées sont filtrées à l'aide de charbons actifs puis rejetées dans le réseau d'eaux usées après décantation. Environ une fois par mois, la barrière hydraulique est arrêtée pour maintenance, ce qui permet une remontée du niveau piézométrique sur une durée de 48 h environ. En janvier 2013, un nouveau piézomètre a été mis en place à 3 m d'équidistance de deux piézomètres de la barrière hydraulique. Le niveau piézométrique a été mesuré à 3 m de profondeur. A une distance de plus de 3 m de la barrière hydraulique, le niveau piézométrique « naturel » se situe entre 3 et 4 m de profondeur selon la période de l'année.



Un suivi de la qualité des eaux de la nappe est effectué de façon mensuelle depuis 2004. Les concentrations en hydrocarbures dissous sont suivies en amont, à l'aplomb et à l'aval de la zone source. En complément, la conductivité des eaux est mesurée sur le terrain. Par intermittence, des hydrocarbures peuvent former une phase flottante discontinue d'épaisseur millimétrique au niveau de la zone source excavée (Figure 6-4). Les concentrations en hydrocarbures dissous les

plus importantes sont mesurées à l'aplomb de la zone source excavée (Figure 6-4) et au nord-est de la zone source excavée, c'est-à-dire à l'aval direct, juste en limite de la disparition de la nappe libre à l'est de laquelle les piézomètres sont asséchés (Figure 6-3). Ces teneurs élevées en hydrocarbures dissous mesurées à l'est semblent indiquer un blocage de la circulation des composés dissous dans cette zone.

L'origine de la limitation des écoulements vers l'est n'étant pas comprise, des mesures de tomographie de résistivité électrique ont été réalisées afin d'appréhender la continuité des horizons géologiques présents sur le site.

6.2. Amélioration de la compréhension géologique et hydrogéologique du site

La compréhension de l'organisation géologique du premier horizon aquifère permettrait d'appréhender les mécanismes de circulations des eaux, et donc des dissous au sein de cet aquifère notamment à l'est du site d'étude. Pour cela, la méthode de résistivité électrique a été utilisée pour localiser des entités ayant des propriétés lithologiques différentes (Palacky, 1988) ou des teneurs en eau différentes (Archie, 1942 ; Gupta et Hanks, 1972).

6.2.1. Méthodologie et mise en œuvre

En laboratoire, la réponse géoélectrique des différents horizons géologiques présents sur la zone d'étude a été étudiée sur des échantillons déstructurés. Ces derniers ont été prélevés lors des campagnes de sondages de janvier 2012 dans les différentes lithologies et conditions rencontrées (Figure 6-2) : sables secs, sables humides, sables saturés, marnes. Des mesures de PPS ont été réalisées en janvier 2012 à l'aide du dispositif et du matériel décrits dans le Chapitre 4.1.

Sur le site, afin d'appréhender la continuité des formations géologiques, quatre tomographies de résistivité électrique ont été réalisées en septembre 2012 (Figure 6-5) :

- deux profils (profils 1 et 2) ont été réalisés entre la zone où la nappe libre est présente et la zone où les piézomètres sont secs ;

- un profil (profil 3) a été réalisé en amont des deux premiers profils : les piézomètres situés le long de ce profil présentent des temps de recharge de plus en plus longs vers le sud-est ;

- un profil (profil 4) a été réalisé à l'aval hydraulique (profil 4) : les sondages implantés le long de ce profil indiquent des lithologies similaires et les piézomètres des niveaux d'eau similaires.

L'ensemble des profils ont été acquis à l'aide de l'ABEM Terrameter SAS 4000 décrit dans le Chapitre 2.1.3.4., selon un dispositif WS avec un espacement inter-électrodes de 1 m. L'acquisition et la mesure ont été réalisées en utilisant des électrodes en acier, avec une intensité d'injection de l'ordre de 100 mA sur 3 stacks.

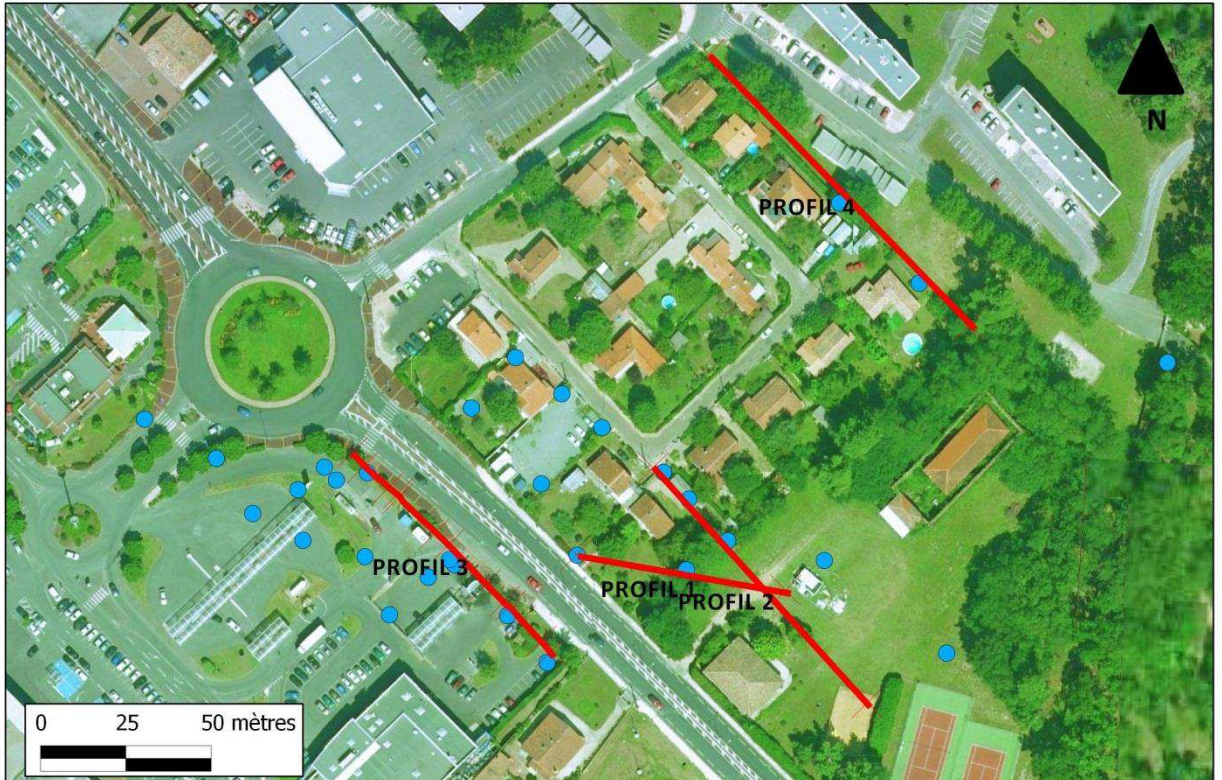


Figure 6-5 : Localisation des profils de tomographie de résistivité électrique.

6.2.2. Traitement des tomographies de résistivité électrique

Les données de résistivité ont été filtrées selon les critères décrits dans le Chapitre 2.1.3.5. Entre 1 % et 8 % des données de résistivité ont été supprimées (Tableau 6-2). Les pseudo-sections de résistivité apparente filtrées sont présentées en Annexe 12.

Les pseudo-sections ont été inversées à l'aide du logiciel Res2DInv. Les erreurs RMS des inversions sont présentées dans le Tableau 6-2. Ces erreurs sont comprises entre 3.4 % pour le profil 1 et 11.1 % pour les profils 3 et 4. Les erreurs de moins de 5 % sont considérées comme très satisfaisantes et les erreurs de plus de 10 % sont considérées comme moyennement satisfaisantes. L'erreur importante associée à l'inversion du profil 3 peut s'expliquer par l'hétérogénéité des terrains en surface, surtout dans la partie nord-ouest (Figure 6-2) et par la présence d'éléments métalliques en surface et enterrés à proximité de la ligne d'électrodes. Les sections de sensibilité (Annexe 13) montrent une distribution relativement homogène sur

l'ensemble des profils, avec des valeurs de sensibilité comprises entre 4 en surface et 0.2 en profondeur.

Tableau 6-2 : Filtrage des tomographies de résistivité électrique et erreurs RMS associées à l'inversion des profils 1 à 4.

Profil	Profil 1	Profil 2	Profil 3	Profil 4
Nombre de points acquis	651	1569	1398	1806
Nombre de points après filtrage	643	1552	1285	1743
% de points restants	99	99	92	97
Erreur RMS (%)	3.4	4	11.1	11.1

6.2.3. Résultats

Les échantillons étudiés en laboratoire (Tableau 6-3) indiquent des résistivités de l'ordre de 1700 Ω .m environ pour les sables secs superficiels, et entre 20 et 30 Ω .m pour les marnes compactes qui constituent l'aquitard. Les formations dans la zone non saturée indiquent une résistivité moyenne de l'ordre de 1100 Ω .m et les formations dans la zone saturée indiquent une résistivité moyenne de l'ordre de 50 Ω .m.

Tableau 6-3 : Valeurs « nominales » de résistivité électrique des différentes lithologies

Lithologie	Résistivité (ohm.m)	
Sable sec (zone vadose)	1716	Moyenne zone non saturée: ~1100 ohm.m
Sable humide roux	909	
Sable humide jaune	768	
Sable fin saturé	73	Moyenne zone saturée: ~50 ohm.m
Marnes blanches avec passées sableuses	47	
Marnes compactes et plastiques, avec rares passées sableuses	36	
Marnes compactes et plastiques	26	

Les logs géologiques issus des campagnes de forages ont également été replacés sur les sections de résistivité vraie (Figure 6-6). Les niveaux piézométriques mesurés lors de l'acquisition des tomographies de résistivité électrique sont également indiqués.

Plusieurs entités géophysiques sont discernables :

- l'entité 1 concerne un milieu superficiel hétérogène, de résistivités comprises entre 500 et 2000 Ω .m. Un approfondissement de cette couche résistante est à noter sur le profil 1 vers le sud-est, et sur le profil 2 en milieu de profil.

- l'entité 2 correspond au milieu superficiel au niveau du profil 3. Cette entité est plus hétérogène que l'entité 1, et de résistivités plus faibles, comprises entre 100 et 2000 $\Omega.m$. Le profil 3 est le profil implanté dans la zone la plus anthropisée et la plus hétérogène en surface : (i) des remblais sont présents une épaisseur métrique (Figure 6-2), (ii) la barrière hydraulique est implantée sur la partie nord-ouest de ce profil (Figure 6-4) ;
- l'entité 3 concerne un milieu de résistivités plus faibles, comprises entre 40 et 300 $\Omega.m$ sur les profils 1, 2 et 4 ;
- l'entité 4 présente des résistivités inférieures à 40 $\Omega.m$ sur le profil 3.

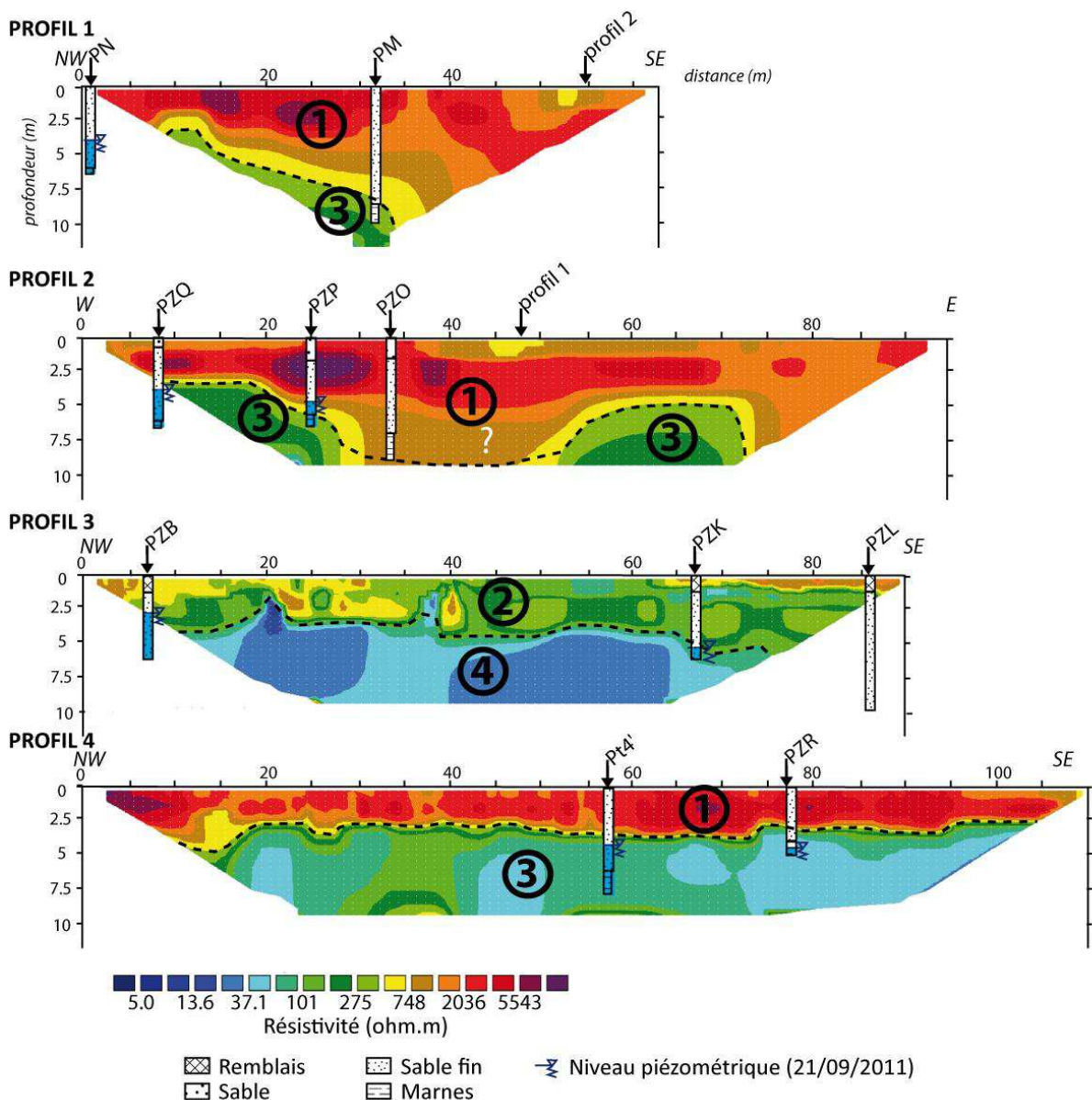


Figure 6-6 : Sections de résistivité vraie des profils 1 à 4.

6.2.4. Interprétation

Au vu des données lithologiques de sondage et des valeurs de résistivité déterminées en laboratoire des différents échantillons (Tableau 6-3) :

- l'entité 1 est composée de sables secs et humides avec des résistivités comprises entre 700 et 5000 $\Omega.m$, ce qui concorde avec la résistivité moyenne des formations de la zone non saturée de plus de 1000 $\Omega.m$ (Tableau 6-3) ;

- l'entité 2 correspond à des remblais et des sables secs, pour partie remaniés, avec des résistivités comprises entre 100 et 2000 $\Omega.m$; il est à noter qu'aucune formation de la zone non saturée ne présente de valeurs de résistivité aussi faibles (Tableau 6-3) ;

- l'entité 3 a été reconnue *via* les sondages et les valeurs « nominales » de résistivité (Tableau 6-3) comme des sables saturés ou des marnes calcaires avec des résistivités comprises entre 30 et 300 $\Omega.m$. Ces deux lithologies ne sont pas différenciables à partir des profils de résistivité vraie ;

- l'entité 4 a été reconnue *via* les sondages comme des sables saturés, cependant les valeurs de résistivité du profil 3, comprises entre 10 et 40 $\Omega.m$, sont plus faibles que la valeur de résistivité moyenne mesurée sur les formations de la zone saturée de 46 $\Omega.m$ (Tableau 6-3).

Le toit des entités 3 et 4 s'approfondit aux endroits où les entités 1 et 2 s'épaississent. Pour une même profondeur, l'évolution latérale résistant-conducteur peut correspondre au passage sables secs-sables saturés ou au passage sables secs-marnes. L'évolution latérale des résistivités étant graduelle, il est possible que ce passage s'explique par un changement de faciès, susceptible de limiter les écoulements d'eau vers l'est. Les zones d'approfondissement des entités 1 et 2 correspondent aux sables secs et humides sur les profils 1 à 3 et s'alignent selon un axe d'orientation nord-sud. Aucune trace de cet approfondissement n'est décelable sur le profil 4.

Les tomographies de résistivité électrique ont donc permis de mettre en évidence la présence d'un « fossé » résistant, correspondant à une zone où les piézomètres sont secs. Au vu des temps de recharge des piézomètres de plus en plus longs en allant vers l'est, il est probable qu'un changement latéral de faciès limite les écoulements de la nappe libre vers l'est.

Le profil 3 présente des résistivités plus faibles que celles des autres profils (Figure 6-4). Des éléments métalliques étant présents, notamment un grillage sur la partie sud-est de ce profil, des mesures de résistivité électrique complémentaires et une modélisation ont été effectuées pour caractériser l'influence de ce grillage sur les mesures de résistivité électrique.

6.3. Détection des phénomènes de courts-circuits sur les mesures de tomographie de résistivité électrique

Afin de caractériser l'effet du grillage métallique sur les mesures de résistivité du profil 3 : (i) des mesures de tomographie de résistivité électrique ont été effectuées sur ce profil à l'aide de plusieurs dispositifs différents afin de savoir si le fait de comparer des sections acquises à l'aide de protocoles normaux et *reverse* permettait de discriminer les phénomènes de courts-circuits ; (ii) une modélisation a été réalisée afin d'appréhender l'effet d'une structure conductrice sur les valeurs de résistivités apparentes modélisées et sur les résistivités inversées.

6.3.1. Comparaison des sections acquises avec différents protocoles

6.3.1.1. Mise en œuvre et traitement

La mise en œuvre des mesures sur le profil 3 a nécessité la mise en place de 64 électrodes en acier, avec un espacement inter-électrodes de 1.3 m afin d'atteindre *a priori* une profondeur d'investigation comprise entre 10 et 15 m (Roy et Apparao, 1971 ; Barker, 1989).

Les pseudo-sections ont été acquises en janvier 2012, sur la même journée, à l'aide de quatre protocoles différents : Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle. L'acquisition a été réalisée pour l'ensemble des protocoles avec une intensité d'injection de l'ordre de 100 mA.

Les données de résistivité ont été filtrées selon les critères décrits dans le Chapitre 2.1.3.5. Les données de résistivité apparente négatives ont également été filtrées. Les pseudo-sections de résistivité apparente filtrées sont présentées en Annexe 14. Entre 4 % et 9 % des données de résistivité ont été supprimées (Tableau 6-4). Un nombre de points relativement important a été filtré au niveau des pseudo-sections de résistivité apparente, principalement sur la partie est à des pseudo-profondeurs supérieures à 4 m. Ces données concernent les quadripôles faisant apparaître au minimum une électrode proche du grillage (<0.5 m). Les sections de sensibilité (Annexe 15) présentent d'ailleurs en profondeur des valeurs faibles (<0.2). Les zones qui présentent une densité de points minimales et une sensibilité inférieure à 0.2 ne seront pas représentées sur les sections de résistivité inversée.

Les erreurs RMS des inversions réalisées à l'aide de Res2DInv sont présentées dans le Tableau 6-4. Ces erreurs sont comprises entre 14.1 % pour le protocole Wenner et 18.4 % pour le protocole dipôle-dipôle. Ces erreurs RMS sont élevées pour l'ensemble des inversions.

Tableau 6-4 : Filtrage des tomographies de résistivité électrique et erreurs RMS associées à l'inversion du profil 3 à l'aide des protocoles Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle.

Protocole	Wenner	Wenner Schlumberger	Wenner Schlumberger Reverse	Dipôle dipôle
Nombre de points acquis	559	1212	1212	1199
Nombre de points après filtrage "classique" et filtrage des résistivités apparentes négatives	536	1106	1125	1089
% de points restants	96	91	93	91
Erreur RMS (%)	14.1	14.6	14.7	18.4

6.3.1.2. Résultats

Les sections de résistivité inversée sont présentées sur la Figure 6-7.

Ces sections montrent la même succession :

- une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 4 m à l'ouest et 10 m à l'est présente des résistivités comprises entre 100 et 1000 $\Omega.m$. Cette couche présente un approfondissement à une distance de -10 m sur le profil, quel que soit le protocole utilisé ;

- une couche sous-jacente présente des résistivités inférieures à 100 $\Omega.m$, et le plus souvent inférieures à 20 $\Omega.m$.

L'ensemble des sections présente des résultats similaires, tant du point de vue de la géométrie des structures que des valeurs de résistivité.

6.3.1.3. Interprétation

D'après les logs géologiques, la première couche résistante (entre 100 et 1000 $\Omega.m$) correspond à la présence de sables secs et humides dont les valeurs « nominales » ont été mesurées en laboratoire entre 768 et 1716 $\Omega.m$ (Tableau 6-3).

De même, d'après les logs géologiques, la couche conductrice sur la tomographie correspond à des sables saturés et des marnes. Sur la tomographie, cette couche présente des valeurs inférieures à 15 $\Omega.m$ alors que les mesures en laboratoire indiquent des valeurs de résistivité de l'ordre de 50 $\Omega.m$ pour les formations saturées et de l'ordre de 20 à 30 $\Omega.m$ pour les marnes compactes (Tableau 6-3).

Sur l'ensemble des profils, les valeurs de résistivité inversée paraissent minimisées. Cet effet est potentiellement lié à la présence d'un grillage métallique à proximité de la ligne électrique, entre les distances +2 m et +42 m sur le profil (Figure 6-7). Afin de vérifier cette hypothèse, des modélisations ont été effectuées sur l'effet de la présence d'un conducteur continu en surface, présent sur une partie du profil.

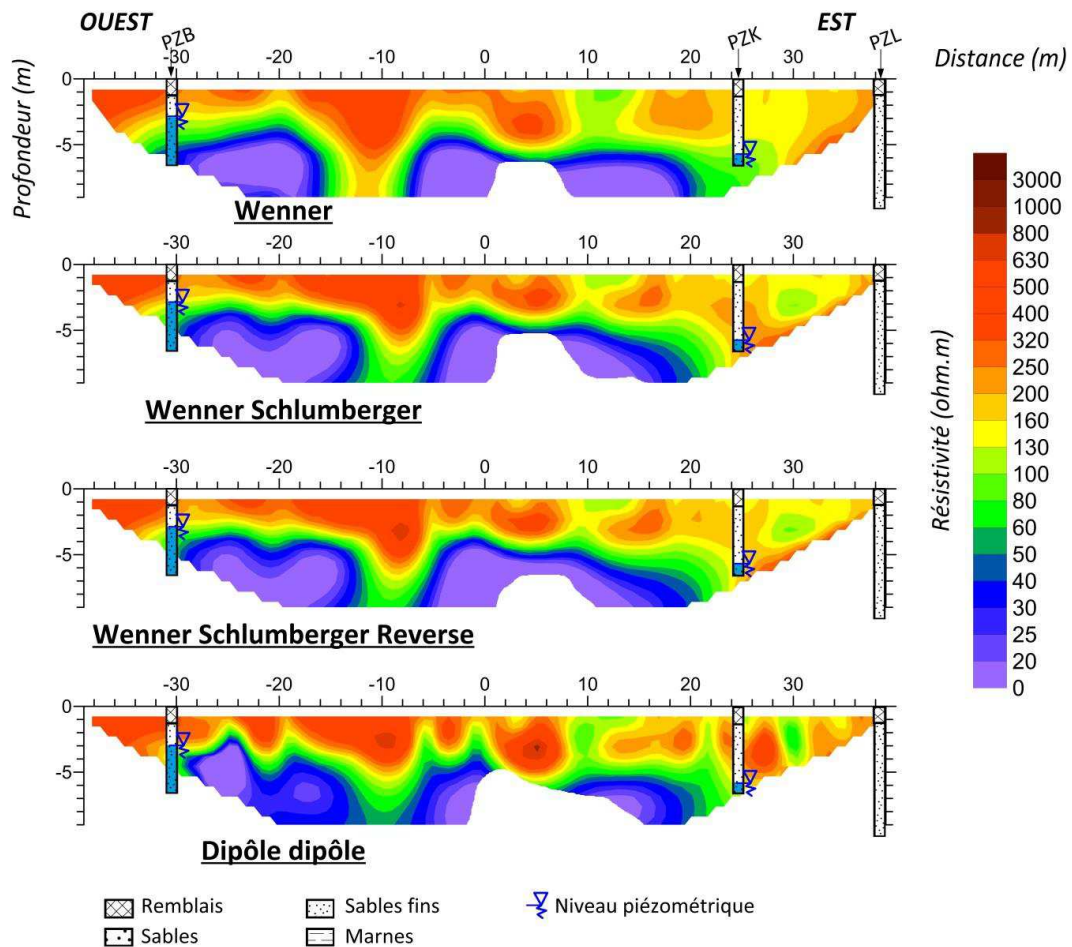


Figure 6-7 : Sections de résistivité du profil 3 acquises avec les protocoles Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle.

6.3.2. Modélisation de l'effet d'un conducteur continu en surface

Afin d'appréhender l'effet de la présence d'une structure conductrice en surface, deux modélisations ont été réalisées : (i) une première étape de modélisation/inversion d'un terrain sans structure conductrice en surface et (ii) une deuxième étape de modélisation/inversion de ce même terrain, mais en présence sur une partie du profil d'une structure conductrice en surface.

6.3.2.1. Modélisation et inversion d'un terrain sans structure conductrice en surface

La modélisation a été réalisée à l'aide du logiciel Res2DMod sur un modèle de terrain composé de trois couches : (i) un terrain superficiel de résistivité 900 $\Omega.m$ et d'épaisseur comprise entre 4 et 6 m correspondant aux sables secs et humides ; (ii) de façon sous-jacente un terrain de résistivité 80 $\Omega.m$ et d'épaisseur comprise entre 2 et 5 m correspondant aux sables saturés ; (iii) un terrain de résistivité 40 $\Omega.m$ correspondant aux marnes.

La modélisation a été réalisée en utilisant un dispositif WS avec les facteurs a et n respectivement inférieurs à 5 et 8, et en limitant le facteur géométrique K à 1300. Un bruit de 5 % a également été ajouté aux valeurs de résistivité apparente. La pseudo-section de résistivité apparente modélisée a ensuite été inversée à l'aide de Res2DInv à l'aide des mêmes paramètres d'inversion que ceux utilisés pour inverser les différents protocoles du profil 3 (partie 6.3.1.)

Le modèle de résistivité vraie, les pseudo-sections ainsi que la section inversée sont présentés sur la Figure 6-8.

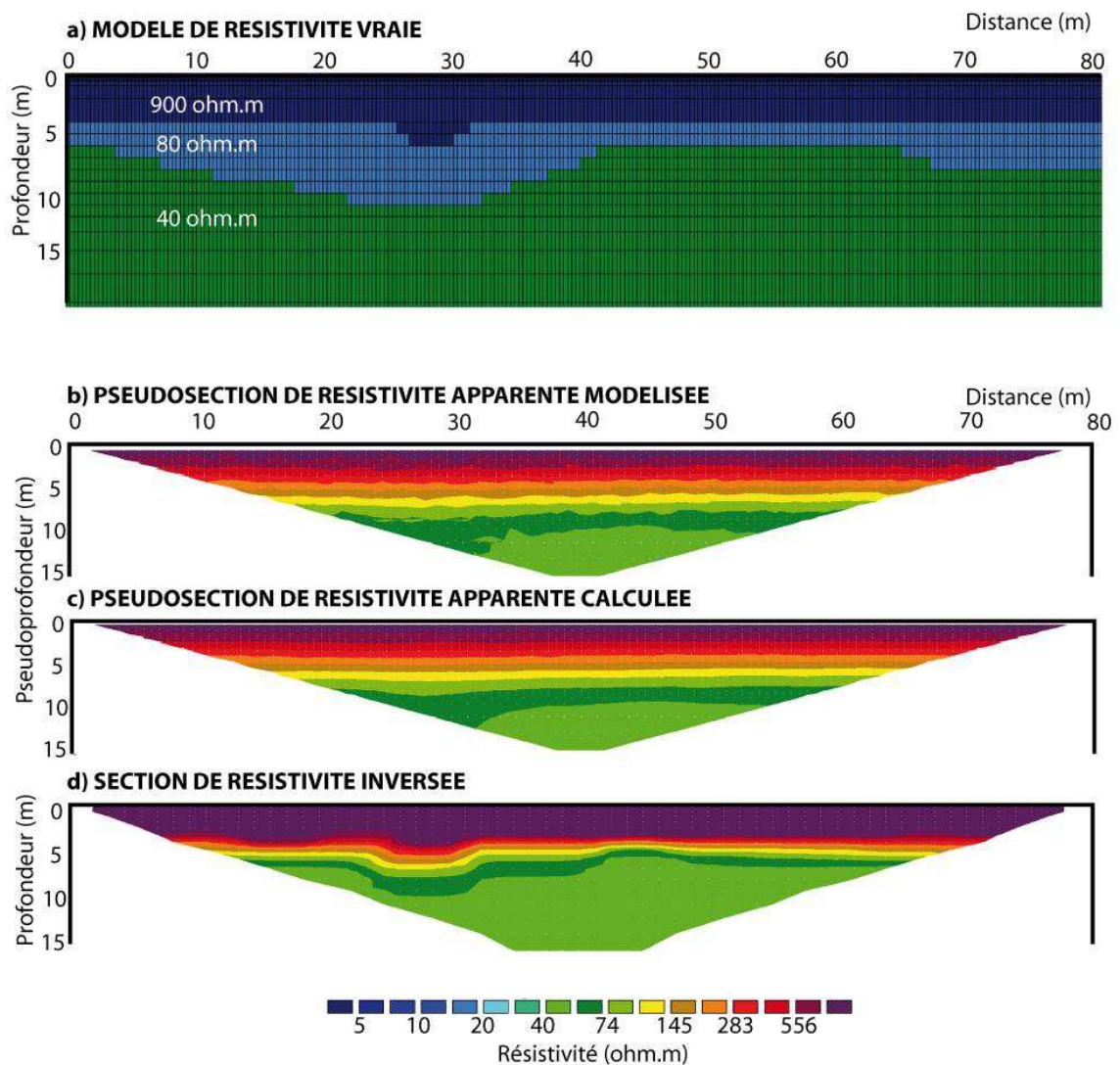


Figure 6-8 : a) Modèle de résistivité vraie sans structure conductrice en surface ; b et c) pseudo-sections ; d) section de résistivité inversée.

6.3.2.2. Modélisation et inversion d'un terrain avec présence d'une structure conductrice en surface

La modélisation a été réalisée avec le même modèle de terrain que pour le paragraphe précédent auxquels ont été ajoutés : (i) une structure conductrice continue entre les distances 35

et 80 m sur le profil, à la profondeur de 1 cm, de 3 cm d'épaisseur et de résistivité $2 \Omega.m$; (ii) des éléments répartis le long de cette structure conductrice, qui partent de la surface jusqu'à 40 cm de profondeur et de résistivité $0.1 \Omega.m$. La modélisation et l'inversion ont été réalisées à l'aide des mêmes paramètres que précédemment (partie 6.3.2.1.).

Le modèle de résistivité vraie, les pseudo-sections ainsi que la section inversée sont présentés sur la Figure 6-9.

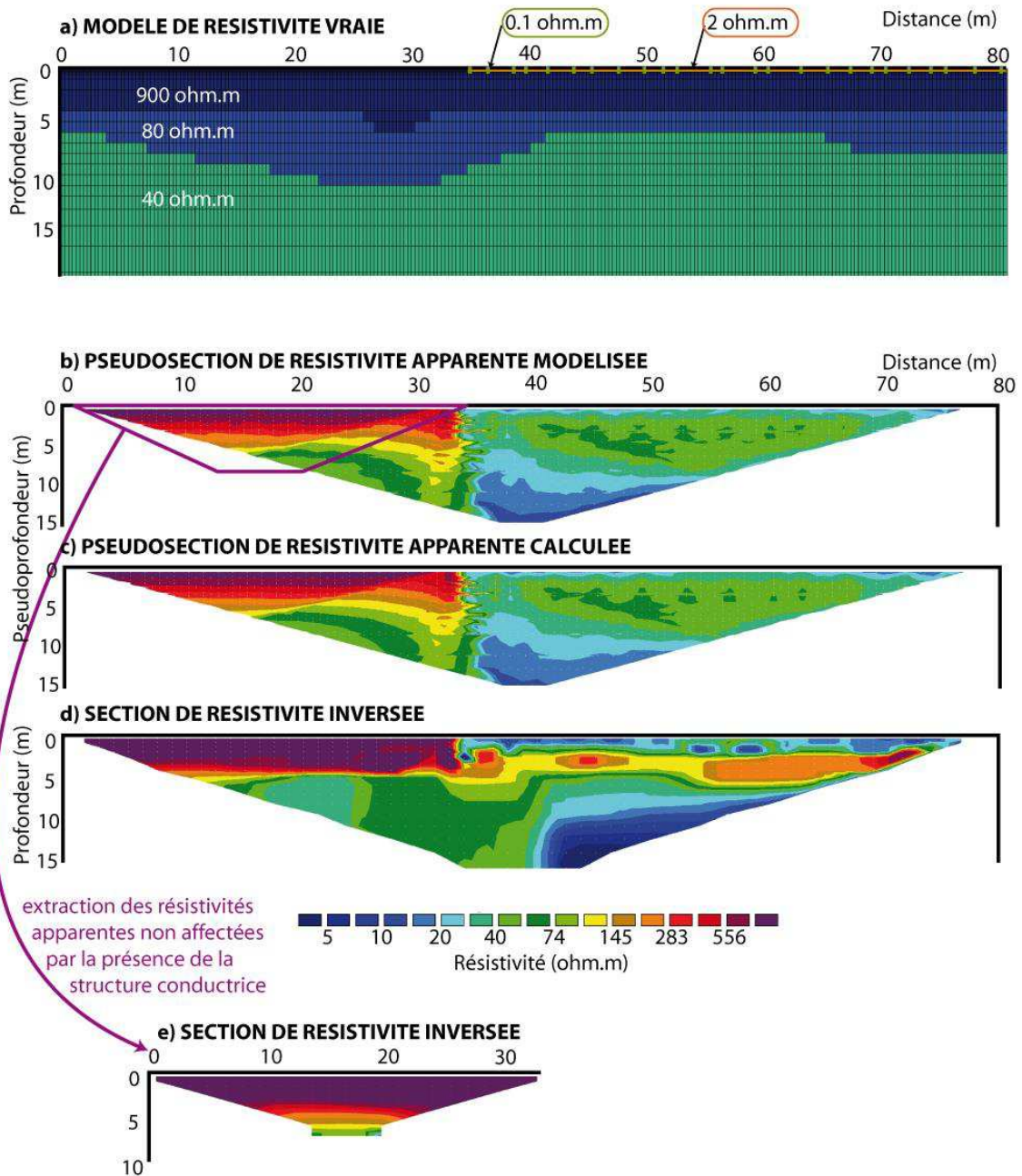


Figure 6-9 : a) Modèle de résistivité vraie avec une structure conductrice en surface ; b et c) pseudo-sections ; d et e) section de résistivité inversée.

6.3.2.3. Interprétation

La section de résistivité inversée en présence d'une structure conductrice en surface (Figure 6-9d) ne reproduit pas le modèle de résistivité vraie de départ (Figure 6-9a). L'inversion a possiblement convergé vers un minimum local très différent du modèle de résistivité vraie de départ pour plusieurs raisons : (i) l'inversion a été confrontée au problème de la non-unicité de la solution, (ii) les méthodes de potentiel marquent difficilement les interfaces, et (iii) ces méthodes sont plus sensibles aux fortes conductivités qu'aux fortes résistivités. Vis-à-vis du résultat d'inversion, plusieurs observations peuvent être faites :

- à l'aplomb de la structure conductrice, entre 0 et 2 m de profondeur, les résistivités sont inférieures à 40 $\Omega.m$. Cette observation semble logique au vu de la présence de la structure conductrice en surface ;

- à l'aplomb de la structure conductrice, entre 3 et 5 m de profondeur, les résistivités sont comprises entre 100 et 800 $\Omega.m$ ce qui est proche des valeurs de résistivité du modèle de départ ;

- à l'aplomb de la structure conductrice, à partir de 10 m de profondeur, les résistivités sont inférieures à 40 $\Omega.m$, ce qui est inférieur aux résistivités du modèle de départ ;

- entre 0 et 5 m de profondeur, et sans être à l'aplomb de la structure conductrice, les résistivités sont supérieures à 600 $\Omega.m$ ce qui est proche des valeurs de résistivité du modèle de départ ;

- à partir de 5 m de profondeur, et sans être à l'aplomb de la structure conductrice, les résistivités inversées sont inférieures à celles du modèle de départ.

Ainsi, la présence d'une structure conductrice en surface provoque une diminution importante des résistivités inversées en profondeur à l'aplomb de cette structure conductrice. Lorsque l'on ne se trouve pas à l'aplomb de cette structure conductrice, une diminution de moindre mesure des résistivités est également notable. Il est donc vraisemblable que le grillage métallique présent sur la partie sud-est du profil 3 affecte les résistivités en profondeur, et explique les faibles résistivités inversées de ce profil 3 par rapport aux autres profils (Figure 6-6).

Il est à noter qu'en inversant uniquement les résistivités apparentes modélisées qui font appel à des quadripôles pour lesquels aucune électrode n'est implantée au niveau de la structure conductrice (trapèze violet sur la Figure 6-9), les résistivités inversées (Figure 6-9c) ne semblent pas affectées par la présence de la structure conductrice de surface. En se focalisant sur les quadripôles de mesure qui ne se trouvent pas au niveau de la structure conductrice, les mesures de résistivité électrique sont exploitables.

6.3.3. Bilan sur la détection des phénomènes de courts-circuits

La comparaison de sections acquises à l'aide de différents protocoles ne permet pas nécessairement de détecter des phénomènes de courts-circuits : les résultats peuvent être similaires (Figure 6-7). Cependant, en comparant ces sections de résistivité inversée avec les valeurs « nominales » mesurées en laboratoire des différentes formations rencontrées sur le site (Tableau 6-3), il apparaît que les résistivités inversées sont sous-estimées.

La modélisation effectuée sur un modèle qui présente une structure conductrice en surface indique qu'en profondeur, les résistivités inversées sont sous-estimées (Figure 6-9d). Cependant, en ne considérant que les quadripôles pour lesquels aucune électrode n'est implantée au niveau de la structure conductrice, les résistivités inversées ne semblent pas affectées par la présence de la structure conductrice (Figure 6-9e).

6.4. Variations du signal géoélectrique sur site au cours d'une année

L'intérêt d'un monitoring quel qu'il soit, géophysique ou non, est de permettre de mettre en évidence la variation d'un paramètre recherché par rapport à un niveau de base. Cela s'applique également au suivi temporel de sites pollués. Dans le cas du suivi d'une phase pure ou résiduelle, des résultats prometteurs existent (Chapitres 5). Dans le cas du suivi d'une pollution en phase dissoute, ce type de suivi ne semble pas pertinent (Chapitre 4.3) : les mesures en laboratoire montrent qu'aux concentrations en hydrocarbures rencontrées sur le site d'étude (inférieures au gramme par litre), la conductivité de l'eau et les paramètres PPS ne sont pas influencés par la présence d'hydrocarbures dissous.

Néanmoins, les méthodes géophysiques peuvent être employées dans d'autres objectifs, par exemple le suivi d'une remédiation. Une des techniques pouvant être utilisée est l'injection d'une solution oxydante dans la nappe, certains oxydants chimiques étant capables de dégrader les hydrocarbures dissous. Les méthodes géoélectriques peuvent être utilisées pour réaliser un suivi temporel de ce type de remédiation.

Avant de procéder à un suivi temporel, il convient de définir la méthode à employer. Il s'avère que peu d'études de monitoring à l'aide de méthodes électriques ont été réalisées sur des sites industriels. Chambers *et al.* (2010) ont réalisé le monitoring géoélectrique d'un site urbain lors d'une bioremédiation. Afin d'avoir le meilleur rapport signal/bruit possible, les mesures de résistivité électrique ont été réalisées entre des puits alignés et espacés de 0.5 m. Avant l'injection

pour la remédiation de la pollution, une ligne de base a été acquise : les résistivités électriques du dispositif de monitoring ont été mesurées durant 100 jours. Les auteurs n'indiquent cependant pas la variation des valeurs de résistivité sur ces 100 jours.

Dans une optique de suivre une remédiation par des tomographies de résistivité électrique, quelle variation sur le signal géoélectrique faut-il provoquer afin de considérer celui-ci comme attribuable à la remédiation ?

Afin d'évaluer la variation du signal géoélectrique sur un site urbain, un suivi géoélectrique a été mis en œuvre sur une durée de 10 mois au pas de temps mensuel. Ce suivi géophysique s'accompagne d'un suivi de la température et de la composition des eaux souterraines, afin d'identifier au mieux l'origine des variations des valeurs de résistivité acquises.

6.4.1. Méthodologie et mise en œuvre

Le suivi de la conductivité des eaux de la nappe a été réalisé en suivant la méthodologie décrite dans le Chapitre 4.4.1. Les températures ont été mesurées *in situ*, quelques secondes après le prélèvement de l'échantillon d'eau.

Aux mois de mai, juin et juillet, des mesures de température ont également été réalisées à l'aide de thermistances à plusieurs profondeurs dans le piézomètre PG2, non crépiné et donc sec. Les profondeurs auxquelles ont eu lieu les mesures sont de 0.2, 0.9, 1.3, 1.7, 2, 3, 4, 6 et 7 m. Le mode opératoire est détaillé dans le rapport de Carles (2012).

Pour réaliser le monitoring, un dispositif d'acquisition fixe a été installé sur le site en aval direct de la pollution (Figure 6-10).

Comme des erreurs de placement des électrodes le long d'un profil de tomographie de résistivité électrique de 10 % provoquent des erreurs sur les valeurs de résistivité vraie (après inversion) de plus de 20 % (Zhou et Dahlin, 2003), l'installation de ce dispositif de façon permanente a pour objectif d'éviter cet écueil d'une tomographie mensuelle à la suivante, ou tout du moins de reproduire les mêmes erreurs de placement d'un mois à l'autre.

Pour cela, les électrodes sont implantées sur une hauteur de 30 cm, et sont protégées par un tube PVC (Figure 6-11). Une boue de bentonite est placée à leur base sur une hauteur de 20 cm afin de limiter les variations hydriques à leur abord direct au cours du temps. Du béton est placé autour de la partie supérieure de chaque électrode afin d'éviter tout déplacement de l'électrode et de limiter l'assèchement de la boue de bentonite sous-jacente.

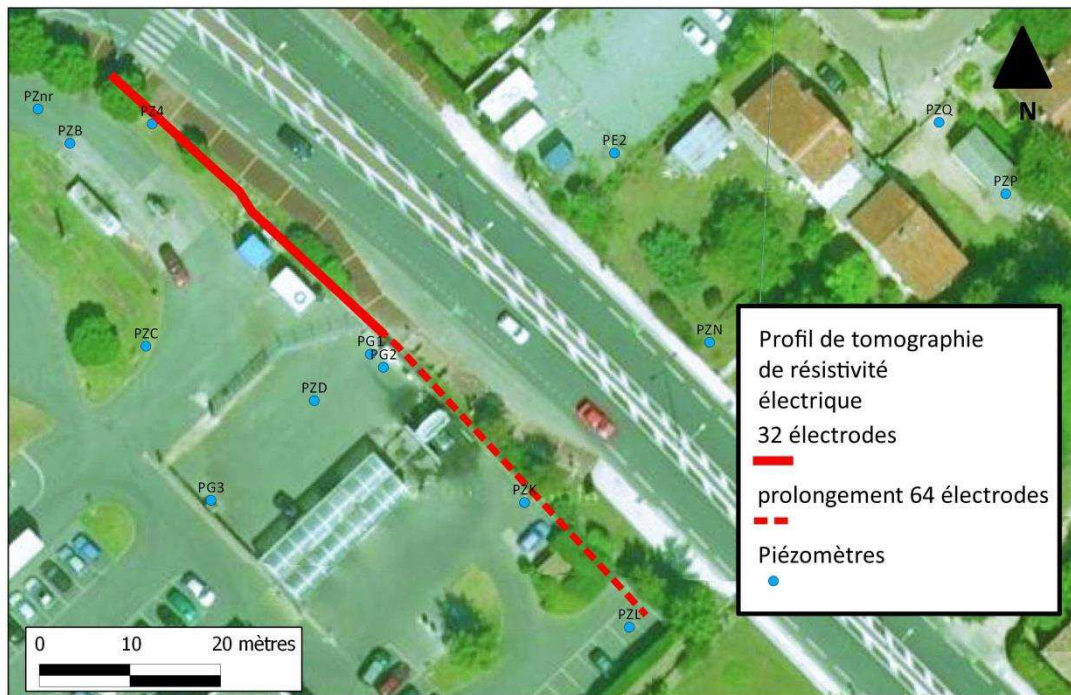


Figure 6-10 : Localisation du profil de tomographie de résistivité électrique utilisé pour le monitoring.

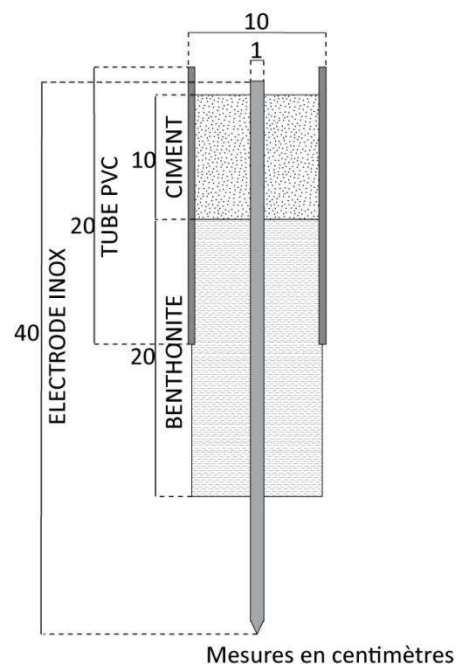


Figure 6-11 : Schéma des électrodes fixes installées sur le site.

Initialement, un profil de 64 électrodes inox avait été implanté avec un espacement inter-électrodes de 1.3 m. Cette configuration permet d'atteindre une profondeur d'investigation théorique de 10 m (Roy et Apparao, 1971) avec un dispositif WS, suffisante pour imager l'aquifère sur sa hauteur. Les premières mesures de tomographie de résistivité électrique ont montré la sensibilité d'une partie des mesures à la présence d'un grillage métallique présent à

proximité de la ligne de tomographie, provoquant des phénomènes de courts-circuits (partie 6.3.). La partie des électrodes située à proximité du grillage et influencée par celui-ci a donc été abandonnée. Le suivi géophysique sur le terrain a été assuré par les 32 électrodes les plus proches de la zone source (Figure 6-10) à l'aide d'un dispositif WS.

Cette partie de dispositif est affectée par la présence de la barrière hydraulique. Les niveaux piézométriques sont situées entre 3 et 5.5 m de profondeur en moyenne à proximité des piézomètres de la barrière (partie 6.1.4.). Les gradients hydrauliques dans cette zone sont donc importants et il est impossible de replacer précisément la profondeur du niveau piézométrique le long du profil. Afin de faciliter l'interprétation des données, la position des piézomètres de la barrière hydraulique seront indiquées sur les sections inversées de résistivité électrique.

6.4.2. Traitement des tomographies de résistivité électrique

Les données de résistivité ont été filtrées selon les critères décrits dans le Chapitre 2.2.2. Entre 12 % et 24 % des données de résistivité ont été supprimées (Tableau 6-5). Les pseudo-sections de résistivité apparente filtrée sont présentées en Annexe 16. Les sections de sensibilité sont présentées en Annexe 17 : les valeurs de sensibilité sont comprises entre 0.2 en profondeur et 5 en surface. Les résistivités inversées situées en profondeur seront donc à considérer avec précaution.

Les pseudo-sections de résistivité apparente ont été inversées à l'aide du logiciel Res2DInv. L'inversion en « time lapse » n'a pas été retenue en raison du filtrage de données important que ce type d'inversion nécessite : lorsqu'un point de mesure est anormal sur l'une des pseudo-sections, ce point doit également être supprimé des autres pseudo-sections afin d'obtenir le même nombre de points de mesure pour toutes les pseudo-sections.

Tous les profils sont inversés à l'aide de paramètres d'inversion identiques. Les erreurs RMS relatives à l'inversion des pseudo-sections de janvier à octobre sont présentées dans le Tableau 6-5. Les erreurs sont comprises entre 6.64 % et 9.92 %. Les sections de résistivité vraie paraissent relativement cohérentes avec les pseudo-sections de résistivité apparente.

Tableau 6-5 : Filtrage des tomographies de résistivité électrique et erreurs RMS associées à l'inversion des profils de monitoring des mois de janvier à octobre.

Mois	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre
Nombre de points acquis	284	284	284	284	284	284	284	284	284	284
Nombre de points après filtrage	249	250	250	250	216	225	230	234	243	237
% de points restants	88	88	88	88	76	79	81	82	86	83
Erreur RMS (%)	6.64	7.18	6.24	6.76	7.5	8.23	7.91	9.23	9.92	9.03

6.4.3. Résultats

Les températures mesurées entre les profondeurs 0.2 et 7 m dans PG2 à l'aide des thermistances montrent une diminution de la température de l'ordre de 12°C avec la profondeur (Figure 6-12). Entre 0 et 3 m de profondeur, ce qui correspond aux profondeurs de la zone vadose, les températures chutent de 24 à 28°C en surface, jusqu'à atteindre 14 à 17°C à 3 m de profondeur. Entre 3 et 7 m de profondeur, ce qui correspond aux profondeurs de la zone saturée, les températures sont plus stables avec des valeurs comprises entre 13 et 17°C.

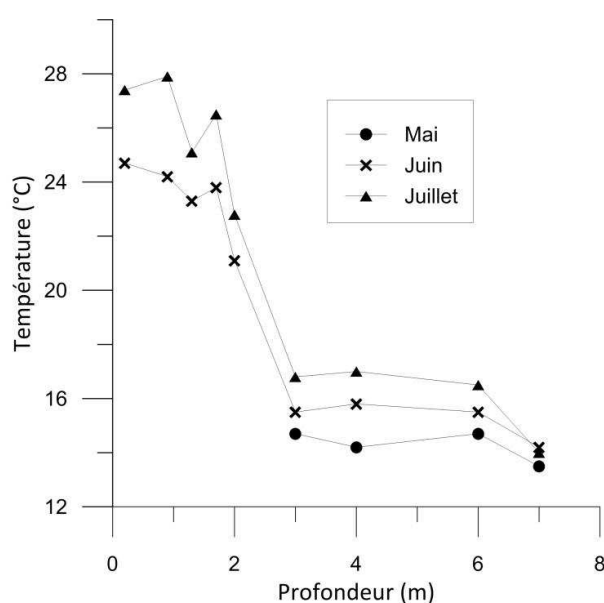


Figure 6-12 : Mesures de température à plusieurs profondeurs au niveau de PG2 pour les mois de mai, juin et juillet.

Les sections de résistivité inversée sont présentées sur la Figure 6-14. La position des piézomètres de la barrière est également indiquée.

Le suivi de la résistivité et de la température des eaux prélevées en PG1 sont présentées dans le Tableau 6-6. De manière à vérifier la validité des informations, les données ont été confrontées de manière contradictoire. D'une part, les résistivités du milieu peuvent être modélisées en considérant un facteur de formation de 2.5 (Chapitre 4.4). D'autre part, les résistivités du milieu issues des sections inversées correspondant aux profondeurs situées en 5.5 et 6.5 m, c'est-à-dire à des profondeurs situées à la fois en-dessous du niveau piézométrique et dont la sensibilité est supérieure à 0.3 (Annexe 17), ont été moyennées (Tableau 6-3). Les valeurs obtenues sont représentées en fonction de la période de mesure sur la Figure 6-13a.

Il apparaît que la différence entre les résistivités modélisées et les résistivités moyennes inversées est de moins de 5 %, excepté pour les mois de juin (23 % de différence) et de septembre (126 % de différence). Le facteur de corrélation entre les résistivités modélisées et inversées est de 76 % (Figure 6-13b).

En revanche, la corrélation entre la température de la nappe et la résistivité moyenne inversée n'est que de 13 % (Figure 6-13b) et la corrélation entre les valeurs de température et les valeurs de résistivité de l'eau n'est que de l'ordre de 50 %. De ce fait, la composition des eaux joue un rôle plus important sur la conductivité que la température. Ce résultat est somme toute étonnant. En effet, les variations de température affectent généralement notablement les valeurs de résistivité (Hayley *et al.*, 2010 ; Cheviron, 2004). Dans ce cas d'étude, si des corrections de température sur les tomographies de résistivité électrique devaient être faites, deux corrections seraient nécessaires :

- la première concerne les corrections à effectuer sur la section en fonction de la profondeur. Pour ce faire, compte tenu du profil de température (Figure 6-12), (i) un facteur correctif unique devrait être appliqué pour les résistivités inversées situées en dessous du niveau piézométrique étant donné que les variations de température sont limitées dans cette zone, et (ii) au-dessus du niveau piézométrique, dans la zone vadose, les corrections devraient être appliquées en suivant les variations du profil de température en ajustant une loi physique ou empirique ;

- une deuxième correction devrait être appliquée : toutes les tomographies de résistivité électrique devraient être rapportées à une même température de référence de manière à pouvoir comparer les variations de résistivité sur les différents mois.

Cependant, au vu (i) de la faible corrélation entre la température et la résistivité des eaux, et (ii) de la difficulté à placer précisément le niveau piézométrique sur les sections de résistivité inversée en raison de la modification du gradient hydraulique à proximité des piézomètres de la

barrière hydraulique, les tomographies de résistivité inversée n'ont pas été corrigées des variations de température.

Tableau 6-6 : Températures et résistivités mesurées sur les eaux de PG1 ; résistivités du milieu modélisées ; moyenne des résistivités inversées entre les profondeurs de 5.5 et 6.5 m pour les mois de février à septembre.

Mois	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre
Température (°C)	12	13.0	14.7	19.7	19	20.4	21.4	19.4
Résistivité de l'eau (ohm.m)	17.3	18.1	15.9	20.4	21.9	21.3	22.3	27.5
Résistivité du milieu modélisée (ohm.m)	43	45	40	51	55	53	56	69
Moyenne des résistivités inversées entre les profondeurs de 5.5 et 6.5 m (ohm.m)	38	45	40	43	70	53	55	156

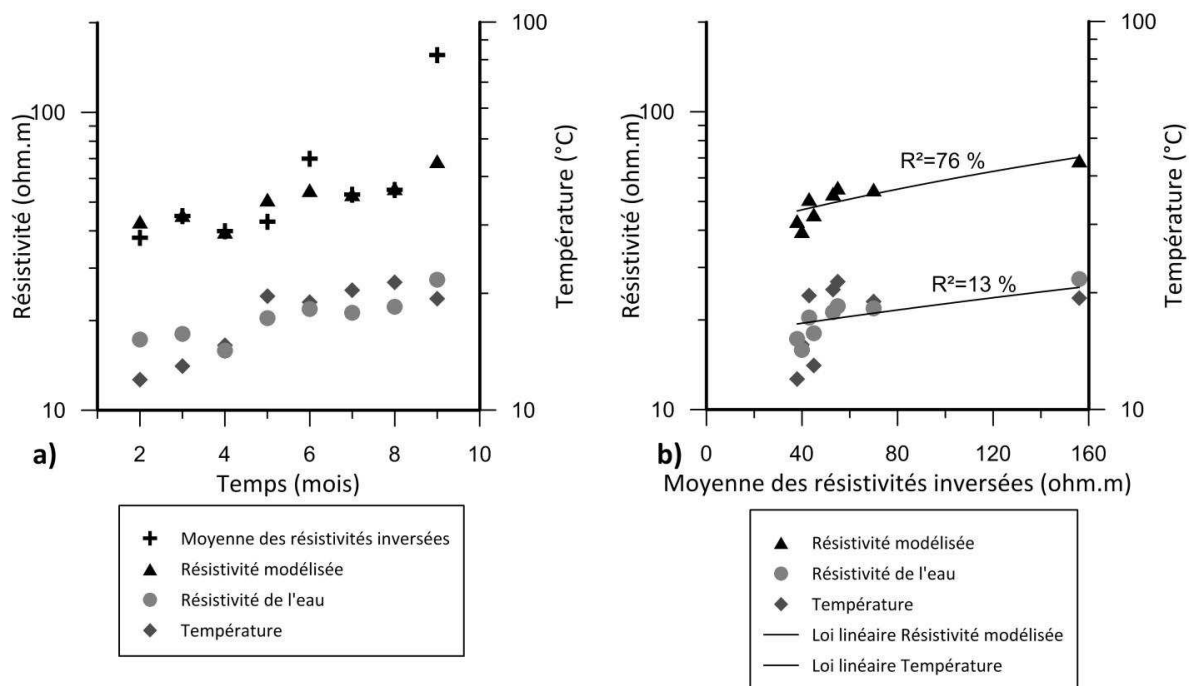


Figure 6-13 : a) Evolution des températures et résistivités mesurées sur les eaux de PG1, résistivités du milieu modélisées et moyenne des résistivités inversées entre les profondeurs de 5.5 et 6.5 m entre les mois de février et septembre, b) températures et résistivités mesurées sur les eaux de PG1, résistivités du milieu modélisées en fonction de la moyenne des résistivités inversées entre les profondeurs de 5.5 et 6.5 m.

Sur les sections de résistivité inversée (Figure 6-14), trois entités majeures sont discernables. Une première couche superficielle d'une épaisseur de 3 m environ présente des résistivités comprises entre 200 et 800 $\Omega.m$. A partir de 5 m de profondeur, une couche sous-jacente présente des résistivités inférieures à 50 $\Omega.m$. Entre ces deux couches, une zone de transition est présente sur environ 2 m et présente des résistivités comprises entre 50 et 200 $\Omega.m$.

Certaines tomographies présentent des résistivités globalement plus élevées. C'est le cas des mois de juin et de septembre où les résistivités de la couche superficielle atteignent 2 000 $\Omega.m$. Pour les mois de juin, juillet, août et septembre, les résistivités en profondeur sont plutôt de l'ordre de 100 $\Omega.m$ au lieu de 50 $\Omega.m$ pour les autres mois.

Les résistivités de la couche la plus profonde inférieures à 50 $\Omega.m$, voire localement à 20 $\Omega.m$, correspondent à la limite « basse » des résistivités « nominales » mesurées sur les formations de la zone saturée (Tableau 6-3). Les résistivités de la couche superficielle, de l'ordre de 200 à 2000 $\Omega.m$ correspondent quant à elles partiellement aux résistivités mesurées sur les formations de la zone non saturée. Sachant que le niveau piézométrique le plus élevé est situé à 3 m de profondeur (partie 6.1.4.), les résistivités de l'ordre de 200 $\Omega.m$ correspondent à des formations sableuses non saturées.

Afin d'apprécier les modifications de résistivité au cours des 10 mois, la variation de résistivités par rapport au mois de janvier a été calculée pour l'ensemble des points des sections de résistivité inversée selon la formule :

$$\text{variation} = 100 * \frac{\rho_i - \rho_{\text{janvier}}}{\rho_{\text{janvier}}} \quad (6.1)$$

avec ρ_{janvier} la résistivité du mois de janvier, ρ_i la résistivité du mois considéré et la variation exprimée en pourcent.

Les sections présentant les variations de résistivité sont présentées sur la Figure 6-15.

Les mois présentant les variations de résistivité les plus faibles par rapport au mois de janvier sont les mois de février, mars, avril, mai et octobre. Ces mois présentent des variations de résistivité par rapport au mois de janvier dans l'ensemble inférieures à 20 %. Certaines zones présentent tout de même des variations supérieures à 40 % : (i) pour le mois d'avril, la résistivité diminue de plus de 40 % par rapport au mois de janvier à l'abscisse 28 m et à 3 m de profondeur, et (ii) pour les mois de mars, avril et mai, les résistivités en profondeur augmentent de plus de 40 % entre les abscisses 20 et 25 m. Ces variations de résistivité supérieures à 40 % affectent aussi bien la zone saturée que la zone non saturée.

Les mois de juin à septembre présentent les variations de résistivité les plus fortes par rapport au mois de janvier. Pour les mois de juin et septembre, ces variations sont de l'ordre ou supérieures à 100 % sur l'intégralité des sections. Pour les mois de juillet et août, les variations sont supérieures à 40 % sur la hauteur des sections entre les abscisses 15 et 25 m. Pour ces deux mois et sur le reste des sections, soit des abscisses 0 à 15 m et 25 à 35 m, les variations de résistivité sont inférieures à 20 %.

6.4.4. Interprétation

Au cours du suivi géoélectrique, mis en œuvre sur une durée de 10 mois, les résistivités électriques des tomographies ont varié de l'ordre de 20 % pour les mois de février, mars, avril, mai, juillet, août et octobre par rapport à un état initial effectué au mois de janvier. Dans la zone saturée, les variations de résistivité du milieu sont principalement liées aux variations de conductivité des eaux, mais peu aux variations de température de celles-ci. Dans la zone non saturée, les variations de résistivité sont probablement liées aux variations hygrométriques du milieu, principalement la température et la teneur en eau. De façon plus ponctuelle, des variations de l'ordre de 40 % peuvent affecter les valeurs de résistivité. Ces variations ont lieu aussi bien dans la zone saturée que dans la zone non saturée. Il est probable qu'une partie de ces variations provienne d'erreurs de mesure qui se répercutent sur le modèle de résistivité inversée. Ces erreurs peuvent notamment être dues à des bruits électromagnétiques ou anthropiques.

Les tomographies de résistivité des mois de juin et septembre présentent des valeurs de résistivité très différentes des autres mois. Les variations de résistivité entre ces mois et le mois de janvier sont de plus de 100 %. L'importance de l'augmentation des résistivités pour ces mois peut provenir notamment d'un assèchement particulièrement important du milieu, associé à un bruit électromagnétique plus important pour ces deux mois.

De manière générale, les variations de résistivité ne semblent pas être liées aux seules variations de température et de conductivité des eaux. D'autres facteurs, dont l'origine n'a pas pu être déterminée à ce jour, affectent les valeurs de résistivité.

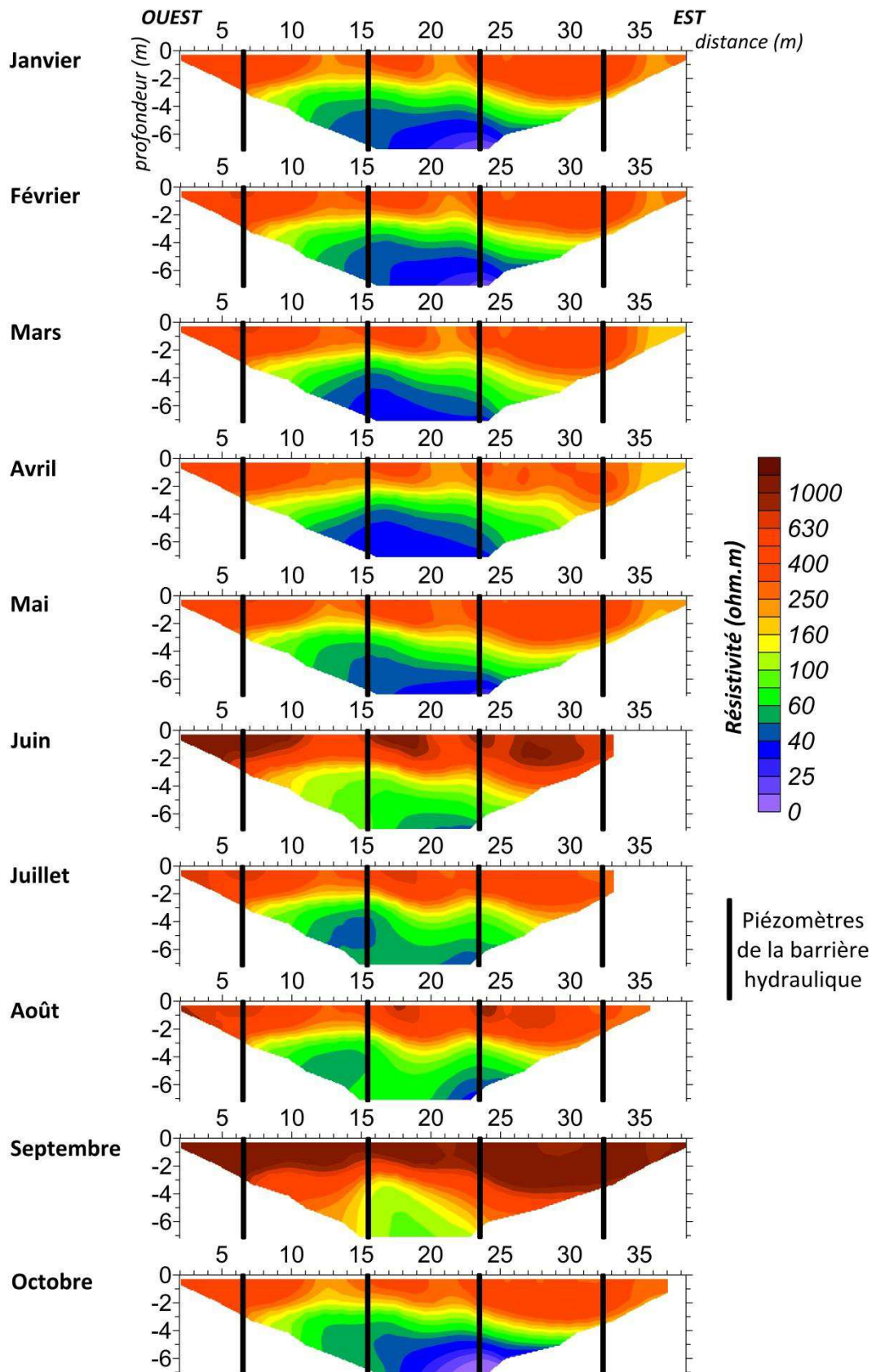


Figure 6-14 : Sections de résistivité vraie des mois de janvier à octobre

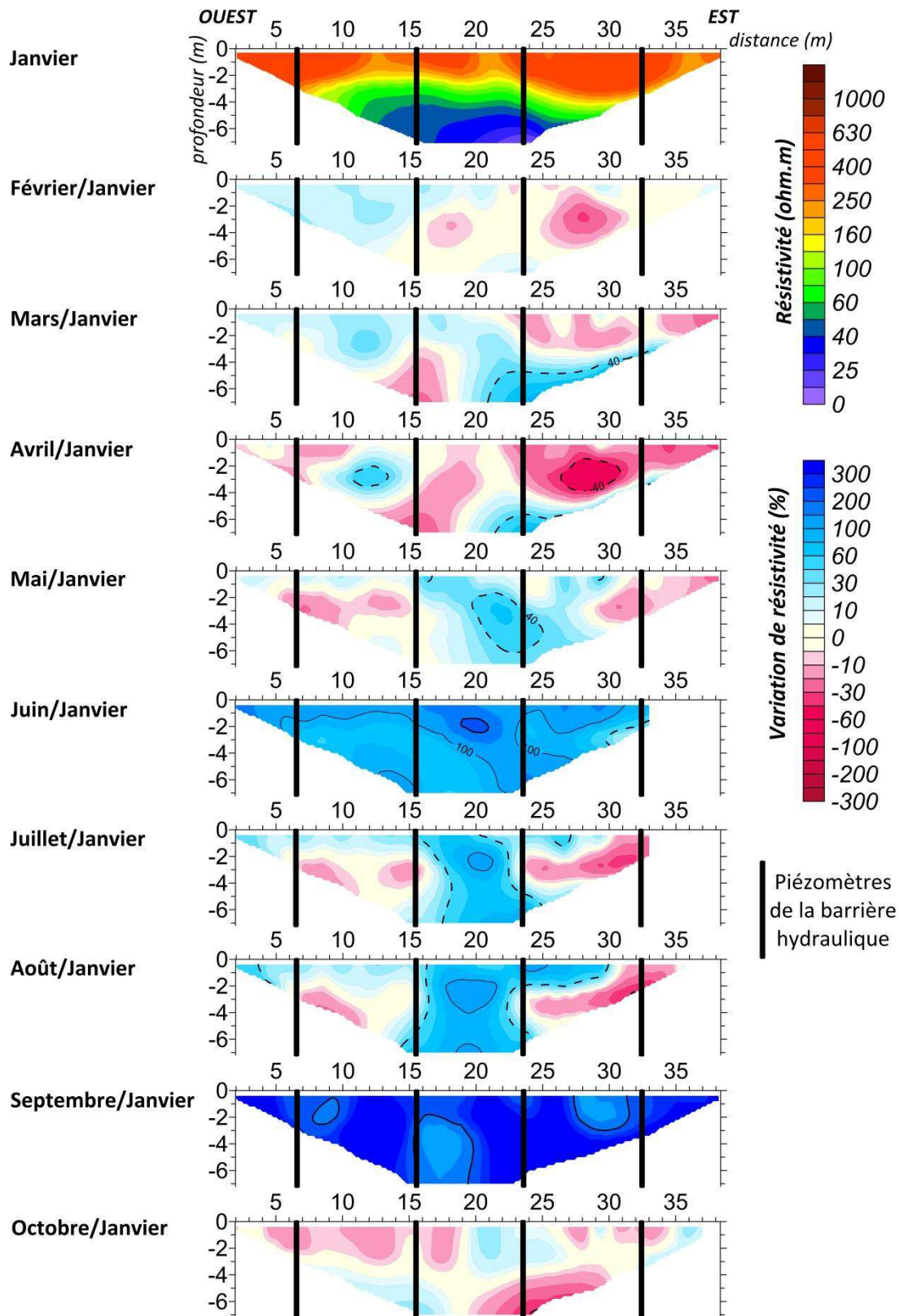


Figure 6-15 : Sections de résistivité vraie du mois de janvier et variations de résistivité des mois de février au mois d’octobre par rapport au mois de janvier. Le trait pointillé indique une différence de résistivité de $\pm 40\%$ et le trait continu indique respectivement une différence de résistivité de $\pm 100\%$ (fin) ou 200% (gras).

6.5. Conclusion et discussion sur la géophysique électrique appliquée à un site urbain

Un des objectifs en abordant l'étude d'un site situé en zone urbaine était d'évaluer la pertinence de la méthode de résistivité électrique sur ce site de site.

La mise en œuvre de tomographies de résistivité électrique, appuyée par des mesures en laboratoire sur des échantillons des différentes lithologies prélevés en zone vadose et en zone saturée, a permis d'améliorer la compréhension du fonctionnement hydrogéologique du site par la mise en évidence d'un fossé, présentant de fortes résistivités, et qui correspond à l'emplacement de piézomètres secs.

La confrontation entre les données de terrain et les données de laboratoire a permis de mettre en évidence un comportement anormal sur un des profils et de mettre en évidence des phénomènes de courts-circuits affectant les mesures de résistivité sur ce profil.

De manière à définir la réponse d'une structure conductrice en surface, une modélisation a été effectuée : les sections de résistivité inversée à partir des pseudo-sections modélisées montrent que la présence d'une structure conductrice en surface entraîne une sous-estimation des valeurs de résistivité en profondeur. Ces résultats de modélisation sont en concordance avec les résultats de tomographie électrique acquis sur le site à proximité d'un grillage, qui montraient pour un même milieu des valeurs de résistivité sous-estimées par rapport aux valeurs « nominales » des différentes formations mesurées en laboratoire.

L'acquisition d'un profil à l'aide de protocoles différents (Wenner, WS, WSR, dipôle-dipôle) peut fournir des sections de résistivité similaires malgré les phénomènes de courts-circuits et ne permet donc pas seule d'identifier ces phénomènes de courts-circuits.

La mesure des protocoles réciproques n'est donc pas un contrôle suffisant pour appréhender d'éventuels phénomènes de courts-circuits affectant les mesures de tomographies de résistivité électrique. Les mesures en laboratoire peuvent apporter des éléments discriminants quant à la qualité des mesures de terrain en renseignant sur la concordance entre les mesures « nominales » acquises en laboratoire et les mesures de terrain.

L'utilisation des méthodes géoélectriques dans le cadre du suivi d'un site pollué situé en milieu urbain est pertinente lorsque l'objet suivi (pollution, remédiation) induit un changement significatif des paramètres géoélectriques au regard d'un niveau de base. En effet, en milieu

urbain, le signal géoélectrique est affecté à la fois par les variations d'hygrométrie (e.g. Archie, 1942), de température (Cheviron, 2004 ; Hayley *et al.*, 2010), de conductivité des eaux (Vaudelet, 2011), mais également par le bruit anthropique.

Un monitoring de tomographie de résistivité électrique a été mis en œuvre sur une période de 10 mois afin d'apprécier les variations qui peuvent affecter les valeurs de résistivité. Il apparaît que les variations de résistivité électrique par rapport à un mois de référence sont de l'ordre de 20 %, et peuvent localement atteindre 40 %. Cependant, sur certains mois, ces variations peuvent être supérieures à 100 % dans le cas du site urbain étudié. Ces variations sont aussi importantes dans la zone vadose, affectée par des variations de conditions hygrométriques, que dans la zone saturée, affectée par les variations des paramètres physicochimiques de la nappe. La mise en œuvre du suivi d'une remédiation n'est pas envisageable sur ce site. D'une manière générale, il est nécessaire d'identifier l'ensemble des facteurs qui influencent les variations de résistivité électrique avant d'entamer un suivi temporel de remédiation, surtout sur ce type de site urbain.

En milieu urbain, la méthode de résistivité électrique est confrontée à l'omniprésence de structures conductrices susceptibles de provoquer des courts-circuits et de fausser les mesures de résistivité. La mise en œuvre de tomographie de résistivité électrique en milieu urbain est donc grandement freinée. Aussi nous proposons une solution qui consiste à utiliser les éléments parasites, comme le grillage implanté dans le sol, comme point d'injection de courant afin d'imager la structure du sous-sol. Cet aspect est en cours de développement.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de contribuer au développement des méthodes géoélectriques pour la caractérisation des sites et sols pollués aux hydrocarbures.

Le développement de la géophysique pour le diagnostic et le suivi des sites pollués répond, entre autres, à un besoin de spatialisation de l'information, étant donné que les méthodes « classiques » de diagnostic fournissent des informations quantitatives et qualitatives, mais ponctuelles.

En préambule, il est important de noter que la mise en œuvre d'une méthodologie géophysique adaptée pour l'étude des sites pollués est confrontée à d'importants obstacles. En premier lieu, cette problématique d'étude est à l'interface entre plusieurs sciences. Les différentes communautés (gestionnaires de sites, ingénieurs en environnement, géochimistes, géophysiciens...) n'ont pas nécessairement les mêmes référentiels ni le même langage et des incompréhensions voire des malentendus peuvent en découler. Il est donc important de définir aussi bien les termes que les concepts propres à chaque communauté de façon aussi claire et complète que possible. En outre, malgré le nombre important de sites pollués en France, l'accès libre à ces sites n'est pas évident, notamment pour des raisons de confidentialité. Le choix de sites d'études est donc grandement guidé par la mise à disposition ou non de ces sites d'étude. Enfin, d'autres aspects plus secondaires comme la difficulté à faire analyser certains composés « non classiques » comme les huiles (à l'aide de méthodes type SARA) peuvent freiner la compréhension des mécanismes de réponse géoélectrique.

Le premier point important de cette thèse est d'être parvenu à une amélioration de la compréhension du comportement des polluants hydrocarbonés. En effet, ce travail de thèse a mis en évidence une grande diversité des réponses en présence d'hydrocarbures, qui sont liées aux phénomènes interfaciaux. Tandis que les résultats de laboratoire montrent qu'une pollution hydrocarbonée dissoute ne provoque pas de modification du signal géoélectrique, les hydrocarbures en phase pure peuvent montrer des comportements géoélectriques très différents. Il me semble intéressant de préciser ici également que le terme de « dissous » lui-même peut différer selon les géochimistes et certaines références bibliographiques en géophysique traitant de ce thème.

Les résultats de polarisation provoquée spectrale acquis à l'échelle du laboratoire montrent que les huiles non mouillantes en phase pure (hydrocarbures « simples » non dégradés, huile industrielle et huile pétrolière non dégradée) augmentent la résistivité du milieu de par leur propriété résistante intrinsèque. Seule l'huile pétrolière partiellement dégradée ne provoque pas

d'augmentation de la résistivité du milieu, consécutivement à la formation de métabolites comportant des groupements carboxyles et hydroxyles, électriquement conducteurs. Du point de vue des phénomènes de polarisation, les comportements des différentes huiles diffèrent également :

- les hydrocarbures « simples » non dégradés augmentent la conductivité en quadrature probablement grâce à la création d'une double couche électrique additionnelle de nature fractale à l'interface eau-huile ;

- l'huile industrielle diminue la conductivité en quadrature, celle-ci ne créant pas de double couche électrique à l'interface eau-huile, et inhibant potentiellement une part de la polarisation de l'interface eau-minéral ;

- la conductivité en quadrature augmente pour une teneur croissante en huile pétrolière non dégradée tandis que cette même huile partiellement dégradée ne provoque pas d'augmentation des phénomènes de polarisation dans le milieu.

Pourtant, l'ensemble des expérimentations a été réalisé sur un milieu sableux, les phénomènes de complexation sur les surfaces minérales autres que huile-sable ou eau-sable étant ainsi *a priori* minimisés. Les différents comportements géoélectriques sont liés à la composition chimique des huiles étudiées, et de façon corollaire aux modifications que ces huiles induisent sur les phénomènes aux interfaces minéral-eau voire minéral-huile et eau-huile.

L'influence des hydrocarbures sur des milieux plus complexes n'a pas pu être étudiée faute de temps. Des mesures sur des mélanges sableux ou sablo-argileux en présence de matière organique ont été réalisées de façon préliminaire à l'ajout de contaminants organiques. Les résultats mettent en évidence la forte influence de la matière organique sur les mesures de polarisation provoquée spectrale, y compris pour des teneurs inférieures à 1 % en poids. Aux teneurs utilisées pour les expérimentations, la présence de matière organique augmente notablement la conduction volumique des milieux sableux et sablo-argileux. Du fait de cette forte augmentation, les phénomènes de conduction surfacique n'ont pas pu être appréhendés de façon fiable.

Ces études menées en laboratoire ont notamment servi de support à l'étude sur le terrain d'une pollution hydrocarbonée massive. Sur ce site, où un pipeline s'est rompu en 2009, des investigations géophysiques ont eu lieu en 2009 et 2012. Les mesures de tomographie de résistivité électrique réalisées en 2009 ne permettent pas de différencier le site pollué du milieu encaissant. Cependant en 2012, trois ans après la contamination, les résistivités ont notablement diminué dans la zone résiduelle impactée par la descente gravitaire des hydrocarbures. Cette

diminution est liée à une biodégradation de l'huile présente dans cette zone résiduelle, et à la libération de métabolites conducteurs. Malgré la présence de bactéries dans la zone résiduelle, qui selon les études bibliographiques se comportent comme des colloïdes et augmentent la conductivité de surface, les phénomènes de polarisation dans le milieu ne semblent pas augmenter.

L'objectif de ce travail de thèse portait également sur la mise au point d'une méthodologie géophysique applicable par un bureau d'ingénierie pour étudier les sites pollués. Un site « classique » pour un bureau d'ingénierie, situé en milieu urbain, a été étudié. L'objectif était de définir les potentialités aussi bien que les limites de la méthode de résistivité électrique.

Des tomographies de résistivité électrique ont été mises en œuvre avec succès pour aider à la compréhension de l'hydrogéologie du site. Cependant, cette méthode a rapidement été limitée par la présence de structures métalliques qui provoquent des phénomènes parasites type courts-circuits entraînant une sous-estimation des résistivités. La difficulté provient du fait que sans informations autres que les tomographies de résistivité électrique, il était absolument impossible de se rendre compte que les réponses de résistivité obtenues après inversion étaient erronées au regard de la distribution des résistivités réelles du sous-sol. En effet, les mesures provenant de dispositifs différents, et mesures réciproques n'étaient pas discriminantes. Les phénomènes de courts-circuits ont été mis en évidence par la réalisation de mesures complémentaires en laboratoire. En dehors de la zone d'influence des structures métalliques, un suivi temporel sur 10 mois d'une tomographie de résistivité électrique a montré une variation du signal géoélectrique de plus de 20 % (pour 7 mois de mesures), et parfois même de 100 % (pour deux mois de mesures). Ces variations mettent en évidence à la fois l'importance des variations des conditions naturelles, mais également l'importance du bruit sur ce type de site urbain à prendre en compte si un suivi temporel est envisagé.

Les études menées durant ce travail de thèse ont également donné lieu à des améliorations méthodologiques afin d'améliorer la qualité des mesures, aussi bien à l'échelle du laboratoire que sur le terrain.

Des électrodes de laboratoire impolarisables ont été mises au point, dont la solution électrolytique est stabilisée sous forme de gel. Cette amélioration permet d'éviter la diffusion trop rapide de l'électrolyte dans le milieu rendant possible l'acquisition sur de longues durées sans perte de qualité du signal.

Les phénomènes de couplage ont été réduits lors de l'acquisition des tomographies de polarisation provoquée temporelle, en proposant un protocole d'acquisition original composé (i) d'un dispositif type WS, (ii) de câbles séparés pour l'injection et la mesure, et (iii) des électrodes paires (2, 4, 6, ...) comme électrodes d'injection, et des électrodes impaires (1, 3, 5,...) comme électrodes de mesures.

Les phénomènes de couplage ont également été réduits pour les mesures de polarisation provoquée spectrale sur le terrain par l'utilisation d'une disposition « en rectangle » des câbles d'injection et de mesure. La réduction des phénomènes de couplages lors de l'acquisition des mesures de polarisation provoquée spectrale est d'autant plus importante que lors de l'inversion des mesures, les modèles actuellement utilisés ne permettent pas une correction parfaite de ces phénomènes.

Enfin, il est proposé d'utiliser des éléments parasites, comme le grillage implanté dans le sol, comme point d'injection de courant afin d'imager la structure du sous-sol. Ce point est en cours de développement et devrait permettre de mettre en œuvre la méthode de résistivité électrique dans un plus grand nombre de contextes, notamment urbains.

De façon générale, le choix du paramètre géoélectrique mesuré doit être adapté à l'objet étudié. Autrement dit, l'objet recherché doit induire un contraste de paramètres géoélectriques significatif par rapport au milieu encaissant. A ce titre, le suivi de l'injection d'une solution oxydante sur un site urbain par la méthode de résistivité électrique constitue une problématique prometteuse puisque le signal induit par cette solution oxydante est de l'ordre de plusieurs centaines de pourcent par rapport au milieu encaissant.

Pour l'étude d'une pollution, la modification du signal dépend à la fois des caractéristiques du milieu encaissant, de la composition de la pollution et de sa quantité dans le milieu. Ainsi, les pollutions hydrocarbonées en phase dissoute, qui ne modifient pas le signal géoélectrique, ne constituent pas un objectif atteignable.

Les pollutions hydrocarbonées en phase pure peuvent induire quant à elles une modification notable de certains paramètres géoélectriques recherchés. De façon non exhaustive, et pour les cas étudiés :

- au sein d'un encaissant résistant ($>1000 \Omega.m$) la résistivité électrique est modifiée dans la zone vadose par une huile pétrolière dégradée conductrice ($\sim 600 \Omega.m$), mais pas par une huile pétrolière non dégradée résistante. Dans un cas comme dans l'autre, les chargeabilités normalisées se semblent pas avoir été notablement modifiées ;

- en laboratoire, la résistivité et la chargeabilité normalisée de sable saturé en eau ($70 \Omega.m$ et $133 \mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$) est modifiée par l'ajout d'huile pétrolière non dégradée. Les valeurs peuvent atteindre $900 \Omega.m$ et $177 \mu s.\Omega^{-1}.m^{-1}$ lorsque 80 % de la porosité est occupée par l'huile ;

- en laboratoire, la résistivité et la chargeabilité normalisée de sable saturé en eau n'est pas notablement modifiée par l'ajout d'huile pétrolière partiellement dégradée.

La mesure du paramètre de résistivité électrique peut parfois être suffisante pour l'étude de certains objets, comme cela a pu être le cas pour l'étude d'une pollution dégradée conductrice au sein d'un encaissant sain. Cependant, au vu de la diversité des réponses des huiles en phase pure, il est difficile de fournir une réponse absolue sur l'intérêt de mesurer ou non l'ensemble des paramètres de polarisation provoquée. Quoiqu'il en soit, la mesure de plusieurs paramètres discriminants entre eux apporte toujours plus d'éléments sur l'objet d'étude. Une approche méthodologique multiméthodes, ou tout du moins multiparamètres, est toujours préférable.

Dans tous les cas, il faut garder à l'esprit que la géophysique ne se suffit pas à elle-même, que des données géologiques et/ou chimiques sont nécessaires aux interprétations. En parallèle aux mesures géoélectriques de terrain, des mesures géoélectriques complémentaires en laboratoire s'avèrent, si ce n'est indispensables, tout du moins extrêmement utiles pour les interprétations.

Perspectives

A l'avenir, des études doivent continuer à être menées à l'échelle du laboratoire pour appréhender l'effet des différents facteurs sur la réponse géoélectrique afin d'alimenter une base de données globales, ainsi que les interactions qui peuvent exister entre ces différents facteurs.

Des investigations complémentaires pourraient être réalisées à des teneurs en matière organique plus faibles, afin d'appréhender d'éventuelles modifications des phénomènes de conduction de surface. Les interactions entre l'argile, la matière organique et les hydrocarbures pourraient ensuite être étudiées à l'aide de mesures de polarisation provoquée spectrale. Il serait également utile de travailler avec une même huile sur différentes matrices, e.g. siliceuse et carbonatée, afin de déceler d'éventuels comportements différents par rapport à la mouillabilité du point de vue de la méthode de polarisation provoquée spectrale. De plus, au vu de la variabilité des réponses géoélectriques des différentes huiles en phase pure, des mesures géochimiques complémentaires sur les huiles s'avèrent nécessaires pour participer à l'élaboration de schémas conceptuels, notamment :

- l'analyse de la composition chimique des huiles avec une méthode type SARA qui permet de différencier les hydrocarbures saturés, les asphaltènes, les résines et les hydrocarbures aromatiques. Cela permettrait notamment de préciser le rôle des composés polaires à la fois sur les phénomènes de conduction, mais également sur les phénomènes de polarisation ;
- la mesure de la permittivité diélectrique de l'huile, qui permet a priori d'évaluer son caractère mouillant ou non mouillant vis-à-vis des surfaces minérales ;
- des mesures de spectroscopie infrarouge afin d'appréhender d'éventuels phénomènes de complexation et de polymérisation des hydrocarbures sur les surfaces minérales ;
- des mesures en mode dynamique sur des colonnes, complétées par l'analyse chimique des flux électrolytiques entrants et sortants, afin d'identifier les phénomènes d'échange d'ions et d'adsorption.

Les recherches doivent aussi porter sur l'aspect terrain, où des solutions pour améliorer la qualité des mesures géoélectriques sont proposées et doivent continuer à être développées.

Les développements géophysiques *in situ* pourraient tout d'abord concerner la localisation des sources de bruit sur les sites urbains, par exemple à l'aide d'un suivi « passif » de polarisation spontanée en parallèle d'un suivi « actif » des paramètres géoélectriques.

Un certain nombre de méthodes pourraient être davantage utilisées à l'avenir pour l'étude des sites et sols pollués en milieu urbain, notamment (i) les méthodes électrostatiques, (ii) les mesures de résistivité électrique avec des dispositifs particuliers, en forme de L ou de C par exemple, qui permettent d'étudier un objet sans avoir besoin de se situer à l'aplomb de celui-ci, ou (iii) les mesures en forages, entre forages ou forage-surface. Ces dernières constituent un axe de développement prometteur pour l'étude des sites pollués. En effet, ces techniques permettent d'augmenter localement la résolution verticale, d'être « au plus proche » de l'objet d'étude et de ce fait d'avoir un meilleur rapport signal/bruit. De plus, ces techniques pourraient éventuellement utiliser des forages initialement prévus pour le prélèvement des eaux et des sols lors de la phase de diagnostic.

L'ensemble des perspectives proposées permettront ainsi d'étendre le champ d'action des méthodes géoélectriques à un plus grand nombre de sites. Par une approche géophysique à deux échelles, terrain et laboratoire, couplée avec l'approche géochimique, les diagnostics de pollution et les suivis de dépollution pourront gagner en efficacité.

Bibliographie

Abdel Aal G. Z., Atekwana E. A., Slater L. D. et Atekwana E. A. (2004). Effect of different phases of diesel biodegradation on low frequency electrical properties of unconsolidated sediments. In *Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems (SAGEEP)*.

Abdel Aal G. Z., Slater L. D. et Atekwana E. A. (2006). Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. *Geophysics*, **71**(2), H13–H24.

Abdel Aal G. Z., Atekwana E. A. et Atekwana E. A. (2010). Effect of bioclogging in porous media on complex conductivity signatures. *Journal of Geophysical Research*, **115**, G00G07–.

ADEME (1997). Détection et caractérisation appliquées aux sites pollués : investigations géophysiques et mesures des polluants sur site. ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie).

Annan A. (2001). Ground penetrating radar: workshop notes. Technical report, Sensors and Software Inc.

Archie G. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Petroleum Transactions of AIME*, **146**, 54–62.

Atekwana E. A., Sauck W. A. et Werkema D. D. (2000). Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. *Journal of Applied Geophysics*, **44**(2-3), 167–180.

Atekwana E. A., Atekwana E. A., Rowe R. S., Werkema D. D. et Legall F. D. (2004a). The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. *Journal of Applied Geophysics*, **56**(4), 281–294.

Atekwana E. A., Atekwana E. A., Werkema D. D., Allen J. P., Smart L. A., Duris J. W., Cassidy D. P., Sauck W. A. et Rossbach S. (2004b). Evidence for microbial enhanced electrical conductivity in hydrocarbon-contaminated sediments. *Geophysical Research Letters*, **31**(23), n/a–n/a.

Atekwana E. et Atekwana E. (2010). Geophysical signatures of microbial activity at hydrocarbon contaminated sites: A review. *Surveys in Geophysics*, **31**(2), 247–283.

Atteia O. (2005). Chimie et pollution des eaux souterraines. Lavoisier.

Auken E. et Christiansen A. (2004). Layered and laterally constrained 2d inversion of resistivity data. *Geophysics*, **69**(3), 752–761.

Baedecker M. J., Cozzarelli I. M., Eganhouse R. P., Siegel D. I. et Bennett P. C. (1993). Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer—iii. biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. *Applied Geochemistry*, **8**(6), 569–586.

Barker R. (1989). Depth of investigation of collinear symmetrical four-electrode arrays. *Geophysics*, **54**(8), 1031–1037.

Bedient P. B., Rifai H. S. et Nexell C. J. (1999). Ground water contamination: transport and remediation. Second Edition.

Bennett P. C. (1991). Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**(7), 1781–1797.

Bennett P., Siegel D., Baedecker M. et M.F. H. (1993). Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer—I. hydrogeology and inorganic geochemistry. *Applied Geochemistry*, **8**(6), 529–549.

Benson A., Payne K. et Stubben M. (1997). Mapping groundwater contamination using dc resistivity and VLF geophysical methods: A case study. *Geophysics*, **62**, 80–86.

Binley A., Kruschwitz S., Lesmes D. et Kettridge N. (2010). Exploiting the temperature effects on low frequency electrical spectra of sandstone: A comparison of effective diffusion path lengths. *Geophysics*, **75**(6), A43–A46.

Breede K., Kemna A., Esser O., Zimmermann E., Vereecken H. et Huisman J. (2012). Spectral induced polarization measurements on variably saturated sand-clay mixtures. *Near Surface Geophysics*, **10**, 479–489.

Brown S. R., Sorenson J. R. et Brown T. I. (2004). A laboratory study of the complex electrical resistivity response of soils. In *17th EEGS Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*.

Bruggeman D. A. G. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. I. *Annalen der Physik*, **416**(7), 636–664.

Buckley J. S. (1998). Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, **53**(3), 303–312.

Bussian A. E. (1983). Electrical conductance in a porous medium. *Geophysics*, **48**(9), 1258–1268.

Caillol M. et Gauthie C. (1992). Décharge d'entressen. dossier d'impact et demande d'autorisation. Technical report, BRGM.

Calvet R. (2003). Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Dunod.

Carles M. (2012). Rapport de stage M1. Développement des méthodes géoélectriques pour la caractérisation des sites et sols pollués. Technical report, Institut EGID.

Cassidy D., Werkema D.D., Sauck W., Atekwana E., Rossbach S. et Duris J. (2001). The effects of LNAPL biodegradation products on electrical conductivity measurements. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, **6**, 47–52.

Cassidy N. J. (2007). Evaluating LNAPL contamination using gpr signal attenuation analysis and dielectric property measurements: Practical implications for hydrological studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, **94**, 49–75.

Chambers J. E., Loke M. H., Ogilvy R. D. et Meldrum P. I. (2004). Noninvasive monitoring of DNAPL migration through a saturated porous medium using electrical impedance tomography. *Journal of Contaminant Hydrology*, **68**(1-2), 1–22.

Chambers J., Wilkinson P., Wealthall G., Loke M., Dearden R., Wilson R., Allen D. et Ogilvy R. (2010). Hydrogeophysical imaging of deposit heterogeneity and groundwater chemistry changes during DNAPL source zone bioremediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, **118**(1-2), 43–61.

Chapman D. L. (1913). A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, **25**, 475.

Cheviron B. (2004). Détermination des mouvements d'eau à partir du suivi de la température du sol sur un profil vertical. PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie - Paris 6.

Chouteau M. et Giroux B. (2006). Géophysique appliquée II: Méthodes électriques, notes de cours. *Ecole Polytechnique de Montréal*.

Chouteau M. et Giroux B. (2008). Géophysique appliquée II: Méthodes électromagnétiques, Notes de cours. *Ecole Polytechnique de Montréal*.

Chow R. S., Tse D. L. et Takamura K. (2004). The conductivity and dielectric behavior of solutions of bitumen in toluene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **82**(4), 840–845.

Cole K. S. et Cole R. H. (1941). Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, **9**, 341–351.

Comparon L. (2005). Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés. PhD thesis, Institut de Physique du Globe de Paris.

Cosenza P., Ghorbani A., Florsch N. et Revil A. (2007). Effects of drying on the low-frequency electrical properties of tournemire argillites. *Pure & Applied Geophysics*, **164**, 2043.

Cottrell F. (1903). *Z. Phys. Chem*, **42**, 385.

Dahlin T., Leroux V. et Nissen J. (2002). Measuring techniques in induced polarisation imaging. *Journal of Applied Geophysics*, **50**(3), 279–298.

Dahlin T. et Zhou B. (2004). A numerical comparison of 2d resistivity imaging with 10 electrode arrays. *Geophysical Prospecting*, **52**(5), 379–398.

Dahlin T. et Leroux V. (2012). Improvement in time-domain induced polarization data quality with multi-electrode systems by separating current and potential cables. *Near Surface Geophysics*, **10**, 545–565.

Davidson D. et Cole R. (1950). Dielectric relaxation in glycerine. *Journal of Chemical Physics*, **18**, 1417.

Deceuster J., Guérin R., Rejiba F. et Kauffmann O. (2005). Prospections radar (GPR) et électrostatique (MPU) pour la reconnaissance d'une pollution en métaux dissous sur une friche industrielle à Leuze, Belgique. In *5ème Colloque GEOFCAN Géophysique des sols et des formations superficielles*.

Deceuster J. et Kaufmann O. (2012). Improving the delineation of hydrocarbon impacted soils and water through induced polarization (IP) tomographies: A field study at an industrial waste land. *Journal of Contaminant Hydrology*, **136-137**, 25–42.

De Lima O. A. et Sharma M.M. (1992). A generalized maxwell-wagner theory for membrane polarization in shaly sands. *Geophysics*, **57**(3), 431–440.

Dirac (1967). Quantization of the gravitational field. In *ICTP/LAEA Trieste Symposium on Contemporary Physics*.

Dukhin, S.S. et Shilov V. (2002). Nonequilibrium electric surface phenomena and extended electrokinetic characterization of particles, in *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, volume 106. *Surfactant Science Series*.

Emmertson S., Muxworthy A. R., Sephton M. A., Aldana M., Costanzo-Alvarez V., Bayona G. et Williams W. (2013). Correlating biodegradation to magnetization in oil bearing sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **112**, 146–165.

Fang W., Mayama H. et Tsujii K. (2007). Spontaneous formation of fractal structures on triglyceride surfaces with reference to their super water-repellent properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**(3), 564–571.

Fiandaca G., Auken E., Christiansen A. V. et Gazoty A. (2012). Time-domain-induced polarization: Full-decay forward modeling and 1d laterally constrained inversion of Cole-Cole parameters. *Geophysics*, **77**(3), E213–E225.

Flores Orozco A., Kemna A., Oberdorster C., Zschornack L., Leven C., Dietrich P. et Weiss H. (2012). Delineation of subsurface hydrocarbon contamination at a former hydrogenation plant using spectral induced polarization imaging. *Journal of Contaminant Hydrology*, **136-137**(0), 131–144.

Ghorbani A. (2007). Contribution au développement de la résistivité complexe et de ses applications en environnement. PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie - Paris 6.

Ghorbani A., Camerlynck C., Florsch N., Cosenza P. et Revil A. (2007). Bayesian inference of the Cole-Cole parameters from time- and frequency-domain induced polarization. *Geophysical Prospecting*, **55**(4), 589–605.

Ghorbani A., Camerlynck C. et Florsch N. (2009). Cr1dinv: A matlab program to invert 1d spectral induced polarization data for the Cole-Cole model including electromagnetic effects. *Computers & Geosciences*, **35**(2), 255–266.

Gouy G. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal of Physics*, **9**, 457–468.

Grahame D. (1947). The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, **41**, 441–501.

Guéguen Y. et Palciauskas V. (1992). Introduction à la physique des roches. Ed. Hermann.

Gupta S. C. et Hanks R. J. (1972). Influence of water content on electrical conductivity of the soil. *Soil Science Society of America. J.*, **36**(6), 855–857.

Hanai T. (1968). Electrical properties of emulsions. Academic Pres, New-York.

Hayley K., Bentley L. R., Gharibi M. et Nightingale M. (2007). Low temperature dependence of electrical resistivity: Implications for near surface geophysical monitoring. *Geophysical Research Letter*, **34**(18), L18402–.

Hayley K., Bentley L. R. et Pidlisecky A. (2010). Compensating for temperature variations in time-lapse electrical resistivity difference imaging. *Geophysics*, **75**(4), WA51–WA59.

- Helmholtz (1879). *Wiss. abhandl. physic. tech. reichentalst i.* **925**, 186.
- Huling S. G. et Pivetz B. E. (2002). In-situ chemical oxidation. United States Environmental Protection Agency.
- Ingeman-Nielsen T. et Baumgartner F. (2006). Cr1dmod: A matlab program to model 1d complex resistivity effects in electrical and electromagnetic surveys. *Computers and Geosciences*, **32**(9), 1411–1419.
- Ivakhnenko O. P. et Potter D. K. (2004). Magnetic susceptibility of petroleum reservoir fluids. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **29**, 899–907.
- Jeannot R., Lemièrre B. et Chiron S. (2001). Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. BRGM.
- Kastner M., Braeckvelt M., Doberl G., Cassiani G., Papini M., Leven-Pfister C., et VanRee D. (2012). ModelPROBE: model driven soil probing, site assessment and evaluation. Sapienza Università Editrice.
- Kemna A., Binley A. et Slater L. (2004). Crosshole IP imaging for engineering and environmental applications. *Geophysics*, **69**(1), 97–107.
- Kemna A., Binley A., Cassiani G., Niederleithinger E., Revil A., Slater L., Williams K. H., Orozco A. F., Haegel F.-H., Hordt A., Kruschwitz S., Leroux V., Titov K. et Zimmermann E. (2012). An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications. *Near Surface Geophysics*, **10**, 453–468.
- King V. et Olhoeft G. (1989). Mapping organic contamination by detection of clay-organic processes. *Conference on Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemicals in Groundwater-Prevention, detection and restoration AGWSE/API*, (627-640).
- Koch K., Irving J., Holliger K. et Kemna A. (2009). Controlled changes in grain size and pore characteristics and their impact on the hydraulic conductivity and spectral induced polarization response of proxies of alluvial sediments. *SEG Expanded Abstracts*, **28**(1), 1365–1369.
- Krembs J. (2008). Critical analysis of the field-scale application of in-situ chemical oxidation for the remediation of contaminated groundwater. Master's thesis, Colorado School of Mines.
- LaBrecque D. J., Ramirez A. L., Daily W. D., Binley A. M. et Schima S. A. (1996). ERT monitoring of environmental remediation processes. *Measurement Science and Technology*, **7**(3), 375.

Lee J.-Y., Cheon J.-Y., Lee K.-K., Lee S.-Y. et Lee M.-H. (2001). Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, **50**, 139–158.

Leroy P. et Revil A. (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, **270**(2), 371–380.

Leroy P. (2005). Transport ionique dans les argiles, influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de Bure (Meuse/Haute Marne). PhD thesis, Université Paul Cézanne.

Leroy P., Revil A., Kemna A., Cosenza P. et Ghorbani A. (2008). Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science*, **321**(1), 103–117.

Lesmes D. P. et Frye K. M. (2001). Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization responses of berea sandstone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **106**(B3), 4079–4090.

Li C., Tercier P. et Knight R. (2001). Effect of sorbed oil on the dielectric properties of sand and clay. *Water Resources Research*, **37**(6), 1783–1793.

Loke M. H. et Barker R. D. (1996). Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudo-sections by a quasi-newton method. *Geophysical Prospecting*, **44**, 131–152.

Loke M., Chambers J., Rucker D., Kuras O. et Wilkinson P. (2013). Recent developments in the direct-current geoelectrical imaging method. *Journal of Applied Geophysics*, **95**(0), 135–156.

Mansoor N. et Slater L. (2007). On the relationship between iron concentration and induced polarization in marsh soils. *Geophysics*, **72**(1), A1–A5.

Marescot (2004). Modélisation directe et inverse en prospection électrique sur des structures 3D complexes par la méthode des éléments finis. PhD thesis, Université de Nantes.

Margulies L., Rozen H. et Nir S. (1988). Model for competitive adsorption of organic cations on clays. *Clays Clay Miner*, **36**(3), 270–276.

Marshall D. et Madden T. (1959). Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, **24**, 790–816.

Martin M. P., Wattenbach M., Smith P., Meersmans J., Jolivet C., Boulonne L. et Arrouays D. (2011). Spatial distribution of soil organic carbon stocks in France. *Biogeosciences*, **8**(5), 1053–1065.

Martinho E., Almeida F. et Matias M. S. (2006). An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements. *Journal of Applied Geophysics*, **60**(1), 27–40.

Maxwell J. C. (1873). A treatise on electricity and magnetism. *Oxford Clarendon Press*.

Mayer A. et Hassanizadeh S. M. (2005). Soil and groundwater contamination: nonaqueous phase liquids. *American Geophysical Union*.

McGlashan M., Tsoflias G., Schillig P., Devlin J. et Roberts J. (2012). Field GPR monitoring of biostimulation in saturated porous media. *Journal of Applied Geophysics*, **78**, 102–112.

McNeill (1980). Electromagnetic terrain conductivity measurements at low induction numbers.

McNeill (1983). Use of em31 inphase information.

McNeill J., Edwards R. et Levy G. (1984). Approximate calculations of the transient electromagnetic response from buried conductors in a conductive half-space. *Geophysics*, **49**, 918–924.

Mendelson K. et Cohen M. (1982). The effect of grain anisotropy on the electrical properties of sedimentary rocks. *Geophysics*, **47**(2), 257–263.

Milsom J. (2003). Field geophysics. Third Edition. *Wiley*.

Naudet V. (2004). Les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané appliquées aux sites contaminés. PhD thesis, Université Paul Cézanne.

Naudet V., Gourry J.-C., Mathieu F., Girard J.-F., Blondel A. et Saada A. (2011). 3d electrical resistivity tomography to locate DNAPL contamination in an urban environment. In *EAGE Near Surface 2011, 17th European Meeting of Environmental and Engineering Geophysics*.

Nordsiek S. et Weller A. (2008). A new approach to fitting induced-polarization spectra. *Geophysics*, **73**(6), F235–F245.

Norris R. D., Hinchey R. E., Brown R., McCarty P. L., Semprini L., Wilson J. T., Kampbell D. H., Reinhard M., Bouwer E. J., Borden R. C., Vogel T. M., Thomas J. M. et Ward C. H. (1994). Natural bioremediation of hydrocarbon-contaminated ground water. *Rapport USEPA*.

Okay G. (2011). Caractérisation des hétérogénéités texturales et hydriques des géomatériaux argileux par la méthode de Polarisation Provoquée : Application à l'EDZ de la station expérimentale de Tournemire. PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie - Paris 6.

O'Konski C. T. (1960). Electric properties of macromolecules V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, **64**(5), 605–619.

Olhoeft G. R. (1985). Low-frequency electrical properties. *Geophysics*, **50**(12), 2492–2503.

Orlando L. (2002). Detection and analysis of LNAPL using the instantaneous amplitude and frequency of ground-penetrating radar data. *Geophysical Prospecting*, **50**(1), 27–41.

Palacky G. J. (1988). Electromagnetic methods in applied geophysics 3. Resistivity Characteristics of Geologic Targets, volume 1.

Panissod C., Dabas M., Florsch N., Hesse A., Jolivet A., Tabbagh A. et Tabbagh A. (1998). Archaeological prospecting using electric and electrostatic mobile arrays. *Archaeological Prospection*, **5**, 239–251.

Pasquet S. (2013). Rapport d'avancement à mi-parcours. méthodes sismiques et caractérisation des réservoirs hydrologiques: importance de l'analyse des ondes s et apport des ondes de surface. Technical report, Université de Pierre et Marie Curie - Paris 6.

Pelton W. H. (1977). Interpretation of induced polarization and resistivity data. PhD thesis, University of Utah.

Pelton W. H., Ward S. H., Hallof P. G., Sill W. R. et Nelson P. H. (1978). Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency IP. *Geophysics*, **43**(3), 588–609.

Pessel M. (2001). Tomographie électrique: développements méthodologiques et applications. Géosciences Rennes.

Petiau G. (2000). Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure and Applied Geophysics*, **157**, 357–382.

Pettersson J. K. et Nobes D. C. (2003). Environmental geophysics at Scott Base: ground penetrating radar and electromagnetic induction as tools for mapping contaminated ground at Antarctic research bases. *Cold Regions Science and Technology*, **37**(2), 187–195.

Piedallu C., Delory I. et Vanpeene-Bruhier S. (2002). Réaménagement forestier des carrières de granulats. *Rapport Cemagref*.

Poortinga A. T., Bos R., Norde W. et Busscher H. J. (2002). Electrical double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces. *Surface Sciences Report*, **47**, 1–32.

Radic T. (2004). Elimination of cable effects while multi-channels sip measurements. In *10th European Meeting of Environmental and Engineering Geophysics*.

Revil A. et Glover P. W. J. (1997). Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review B*, **55**, 1757–1773.

Revil A. (1999). Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: a unified model. *Journal of Colloid and Interface Science*, **212**(2), 503–522.

Revil A., Leroy P., Ghorbani A., Florsch N. et Niemeijer A. R. (2006). Compaction of quartz sands by pressure solution using a Cole-Cole distribution of relaxation times. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **111**(B9), n/a–n/a.

Revil A. et Florsch N. (2010). Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media. *Geophysical Journal International*, **181**(3), 1480–1498.

Revil A. et Cosenza P. (2010). Comment on “Generalized effective-medium theory of induced polarization” (Zhdanov M., 2008, *Geophysics*, **73**, 197-211). *Geophysics*, **75**(2), X7.

Revil A., Schmutz M. et Batzle M. L. (2011). Influence of oil wettability upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysics*, **76**(5), A31–A36.

Revil A. (2013). Effective conductivity and permittivity of unsaturated porous materials in the frequency range 1 mHz-1 GHz. *Water Resources Research*, **49**(1), 306–327.

Reynolds J. M. (1997). An introduction to applied and environmental geophysics. *John Wiley & Sons*.

Ridgway H. F., Safarik J., Phipps D., Carl P. et Clark D. (1990). Identification and catabolic activity of well-derived gasoline-degrading bacteria from a contaminated aquifer. *Applied Environmental Microbiology*, **56**(11), 3565–3575.

Ristic A. V., Petrovacki D. et Govedarica M. (2009). A new method to simultaneously estimate the radius of a cylindrical object and the wave propagation velocity from GPR data. *Computers & Geosciences*, **35**(8), 1620–1630.

Rodriguez-Trigo G., Zock J.-P., Pozo-Rodriguez F., Gomez F. P., Monyarch G., Bouso L., Coll M. D., Vereá H., Anto J. M., Fuster C., et Barbera J. A. (2010). Health changes in fishermen 2 years after clean-up of the prestige oil spill. *Annals of Internal Medicine*, **153**(8), 489–498.

Roy A. et Apparao A. (1971). Depth of investigation on direct current methods. *Geophysics*, **36**, 943–959.

Rubin Y. et Hubbard S. (2005). Hydrogeophysics. Water Science and Technology.

Saada A., Gaboriau H., Cornu S., Bardot F., Villieras F. et Croue J. P. (2003). Adsorption of humic acid onto a kaolinitic clay studied by high-resolution argon adsorption volumetry. *Clay Minerals*, **38**(4), 433–443.

Sadowski R. (1988). Clay-organic interactions. PhD thesis, Colorado School of Mines.

Sauck W., Atekwana E. et Nash M. (1998). Elevated conductivities associated with an LNAPL plume imaged by integrated geophysical techniques. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, **2**, 203–212.

Sauck W. A. (2000). A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *Journal of Applied Geophysics*, **44**(2-3), 151–165.

Schlumberger C. (1920). Etude sur la prospection électrique du sous-sol. Ed. Gauthiers-Villars et Cie, 94p.

Schmutz M., Revil A., Vaudelet P., Batzle M., Vinao E. et A. W. (2010). Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International*, **183**, 211–224.

Schmutz M., Blondel A. et Revil A. (2012). Saturation dependence of the quadrature conductivity of oil-bearing sands. *Geophysical Research Letter*, **39**(3), L03402.

Schurr J. M. (1964). On the theory of the dielectric dispersion of spherical colloidal particles in electrolyte solution. *The Journal of Physical Chemistry*, **68**(9), 2407–2413.

Schwartz N. et Furman A. (2012). Spectral induced polarization signature of soil contaminated by organic pollutant: experiment and modeling. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **117**(B10), B10203.

Schwartz N., Huisman J. A. et Furman A. (2012). The effect of NAPL on the electrical properties of unsaturated porous media. *Geophysical Journal International*, **188**(3), 1007–1011.

Schwarz G. (1962). A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution. *The Journal of Physical Chemistry*, **66**(12), 2636–2642.

Seigel H. O. (1959). Mathematical formulation and type curves for induced polarization. *Geophysics*, **23**(4), 547–565.

Sen P. N., Scala C. et Cohen M. H. (1981). A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads. *Geophysics*, **46**(5), 769–783.

Slater L. D. et Lesmes D. (2002). IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics*, **67**(1), 77–88.

Slater L., Ntarlagiannis D. et Wishart D. (2006). On the relationship between induced polarization and surface area in metal-sand and clay-sand mixtures. *Geophysics*, **71**(2), A1–A5.

Soltani M. (2004). Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie - Paris 6.

Stern O. (1924). Zur theorie der electrolytischen doppelschicht. *Z. Elektrochemie*, **30**, 508–516.

Tabbagh A., Hesse A. et Grard R. (1993). Determination of electrical properties of the ground at shallow depth with an electrostatic quadrupole: field trials on archaeological sites. *Geophysical Prospecting*, **41**(5), 579–597.

Tabbagh A. et Cosenza P. (2007). Effect of microstructure on the electrical conductivity of clay-rich systems. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **32**, 154–160.

Telford W. M., Geldart L. P. et Sheriff R. E. (1990). Applied geophysics. Cambridge University Press.

Tezkan B., Georgescu P. et Fauzi U. (2005). A radiomagnetotelluric survey on an oil-contaminated area near the brazi refinery, romania. *Geophysical Prospecting*, **53**(3), 311–323.

Tong M., Li L., Wang W. et Jiang Y. (2006). A time-domain induced-polarization method for estimating permeability in a shaly sand reservoir. *Geophysical Prospecting*, **54**(5), 623–631.

Tournassat C., Chapron Y., Leroy P., Bizi M., et Boulahya F. (2009). Comparison of molecular dynamics simulations with triple layer and modified Gouy-Chapman models in a 0.1 M NaCl-montmorillonite system. *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**(2), 533 – 541.

Ustra A., Slater L., Ntarlagiannis D. et Elis V. (2012). Spectral induced polarization (sip) signatures of clayey soils containing toluene. *Near Surface Geophysics*, **10**, 503–515.

Vanhala H., Soininen H. et Kukkonen I. (1992). Detecting organic chemical contaminants by spectral-induced polarization method in glacial till environment. *Geophysics*, **57**(8), 1014–1017.

Vanhala H. et Soininen H. (1995). Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil samples. *Geophysical Prospecting*, **43**(5), 655–676.

Vanhala H. (1997). Mapping oil-contaminated sand and till with the spectral induced polarization (sip) method. *Geophysical Prospecting*, **45**(2), 303–326.

Vaudelet P. (2011). Développement des méthodes géoélectriques : Application à la caractérisation des sites et sols pollués. PhD thesis, Université Michel de Montaigne - Bordeaux 3.

Vaudelet P., Schmutz M., Pessel M., Franceschi M., Guerin R., Atteia O., Blondel A., Ngomseu C., Galaup S., Rejiba F. et Begassat P. (2011a). Mapping of contaminant plumes with geoelectrical methods. a case study in urban context. *Journal of Applied Geophysics*, **75**(4), 738–751.

Vaudelet P., Revil A., Schmutz M., Franceschi M. et Begassat P. (2011b). Changes in induced polarization associated with the sorption of sodium, lead, and zinc on silica sands. *Journal of Colloid and Interface Science*, **360**(2), 739–752.

Vinegar H. J. et Waxman M. H. (1984). Induced polarization of shaly sands. *Geophysics*, **49**(8), 1267–1287.

Vogelsan D. (1995). Environmental geophysics. A practical guide. Springer.

Wagner K. (1924). Erklärung der dielektrischen nachwirkungen auf grund maxwellischer vorstellungen. *Arch. Electr.*, **2**, 371–387.

Waxman M. et Smits L. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *SPE J.*, 107–122.

Weller A., Nordsiek S. et Debschutz W. (2010). Estimating permeability of sandstone samples by nuclear magnetic resonance and spectral-induced polarization. *Geophysics*, **75**(6), E215–E226.

Weller A., Breede K., Slater L. et Nordsiek S. (2011). Effect of changing water salinity on complex conductivity spectra of sandstones. *Geophysics*, **76**(5), F315–F327.

Werkema, D.D., Atekwana E. A., Endres A. L., Sauck W. A. et Cassidy D. P. (2003). Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation. *Geophysical Research Letter*, **30**(12), 1647.

Widdel F. et Rabus R. (2001). Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology*, **12**(3), 259–276.

Zhou B. et Dahlin T. (2003). Properties and effects of measurement errors on 2d resistivity imaging. *Near Surface Geophysics*, **1**, 105–117.

Zisser N., Kemna A. et Nover G. (2010). Dependence of spectral-induced polarization response of sandstone on temperature and its relevance to permeability estimation. *Journal of Geophysical Research*, **115**(B9), B09214.

Annexes

Annexe 1 : Equations constitutives de la diffusion du courant électrique.

Dans un circuit électrique, la valeur de la résistance R est donnée par la mesure d'un courant I fixé et par la chute de courant U à travers celui-ci, il s'agit de la loi d'Ohm en une dimension :

$$U = RI \quad (1)$$

Dans un milieu à trois dimensions, l'intensité est donnée par :

$$I = \iint_S \vec{j} \cdot \vec{dS} = \|\vec{j}\| \iint_S \vec{dS} \quad (2)$$

Avec \vec{j} la densité de courant et S la section du conducteur.

Pour une sphère,

$$I = \|\vec{j}\| 4\pi r^2 \quad (3)$$

Avec r le rayon de la sphère.

Pour une demi sphère,

$$I = \|\vec{j}\| 2\pi r^2 \quad (4)$$

En trois dimensions, la loi d'Ohm classique est davantage utilisable pour faire intervenir la résistivité ρ :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (5)$$

avec l la longueur du conducteur.

On peut réécrire la loi d'Ohm à l'aide des formules (1), (4) et (5),

$$U = RI = \rho \frac{l}{S} \times \|\vec{j}\| 2\pi r^2 = \rho \frac{l}{2\pi r^2} \times \|\vec{j}\| 2\pi r^2 = \rho l \|\vec{j}\| \quad (6)$$

Par ailleurs, les postulats suivants sont émis :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}V} \quad (7)$$

$$\text{et } \vec{E} = \rho \vec{j} \quad (8)$$

Avec \vec{E} le champ électrique et V le potentiel électrique.

D'où, en concaténant les équations (7) et (8),

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(\rho \|\vec{j}\| l) \quad (9)$$

En concaténant les équations (5) et (9),

$$\vec{E} = \rho \vec{j} = -\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\rho I}{2\pi r}\right) = \frac{\rho I}{2\pi r^2} \quad (10)$$

Puisque le gradient dérive d'un potentiel,

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} + cste \quad (11)$$

Et le potentiel étant nul à l'infini,

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (12)$$

La différence de potentiel mesurée est donnée par :

$$\Delta V = V_M - V_N \quad (13)$$

Avec les potentiels V_M et V_N :

$$V_M = V_{AM} - V_{BM} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} \right) \quad (14)$$

$$V_N = V_{AN} - V_{BN} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AN} - \frac{1}{BN} \right) \quad (15)$$

d'où la différence de potentiel :

$$\Delta V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN} \right) \quad (16)$$

Ainsi, la résistivité électrique est donnée par :

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} 2\pi \left(\frac{1}{\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN}} \right) \quad (17)$$

On définit alors le facteur géométrique K :

$$K = 2\pi \left(\frac{1}{\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN}} \right) \quad (18)$$

Annexe 2 : Cable arrangement to reduce EM coupling effects in spectral induced polarization studies. Schmutz *et al.*, en attente de publication dans *Geophysics*.

Myriam Schmutz¹, Ahmad Ghorbani ², Pierre Vaudelet ¹, Amélie Blondel^{1,3}

1: ENSEGID – IPB EA4592, 1 Allée Daguin, 33607 Pessac, France schmutz.myriam@gmail.com

2: Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd P.O.BOX 89195-741, Iran.

3: Geoscope, 11 impasse Brunereau, 33150 Cenon, France

En attente de publication dans Geophysics

Abstract

Spectral induced polarization (SIP) is widely used for environmental and engineering geophysical prospecting and hydrogeophysics, but one major limitation concerns the EM coupling effect. The phase angles related to EM coupling may increase even at frequencies as low as 1 Hz, depending on the ground resistivity, the array type and geometry. Most efforts to understand and quantify the EM coupling problem (e.g., theory and computer codes) have been developed for dipole-dipole arrays. But in this paper a Schlumberger array is used to acquire SIP data. We show that, with this array, the use of an appropriate cable arrangement during data acquisition can reduce EM coupling effects in the same proportion as for the use of a dipole-dipole array, which is the pure response of the studied earth. In order to measure the influence of the cable layout, four cable configurations with the same electrode spacing are compared, both for modeling and for experimental data. We show that the classical DC inline array is the worst one. As soon as the cables are arranged in another shape (triangle or rectangle), the coupling effect decreases significantly. The best configuration we have checked is the rectangular one with an acquisition unit located at a lateral offset of 100 m from the electrodes line, even if there is still some difference between the modeled and measured data.

Introduction

Spectral induced polarization (SIP) is widely used in environmental and engineering geophysical prospecting as well as in mineral exploration (e.g., Pelton *et al.*, 1978; Luo and Zhang, 1998), hydrogeophysics (e.g., Klein and Sill, 1982; Kemna, 2000; Binley *et al.*, 2005; Attwa and Günther, 2013), and the study of organic and non-organic contamination of soils and rocks (e.g., Vanhala, 1997; Abdel Aal *et al.*, 2006; Revil *et al.*, 2011).

SIP prospecting consists in measuring electrical impedance (Z) measurements vs. frequency (f): $Z(\omega)=U(\omega)/I(\omega)$, where $\omega=2\pi f$, U is voltage, and I is injected current. Data acquisition is usually carried out with electrical arrays similar to those for DC measurements.

Conventional IP measures two parameters (phase lag, amplitude) at given frequencies. SIP is particularly interesting as it provides the same two parameters over a frequency measurement range, which makes this method more discriminant than DC with respect to hydrogeology for environmental purposes.

One major problem is that both parameters amplitude and phase lag, are subject to EM inductive and capacitive coupling. Gasperikova and Morrison (2001) showed that coupling may interfere, even at frequencies as low as 1 Hz (depending on the ground resistivity and the array type and geometry).

The aim of this paper is to highlight that SIP measurement may be achieved with Schlumberger type arrays (Schlumberger, 1920) if special care is taken concerning cable geometry layout, and if data is processed with appropriate software. The use of Schlumberger array is mandatory for moderate to great depths of exploration when the dipole-dipole array has reached its limitations due to intrinsic limited depth of investigation and extremely low signal/noise ratio (when the power of the transmitter is limited).

How to define EM coupling

The concept of EM coupling was introduced in 1967 (Ward, 1967; Ward and Rogers, 1967). It covers three phenomena: (1) the inductive response of the earth itself, (2) the inductive coupling between the current and potential circuits used to carry out the measurements at the surface of the earth, (3) the capacitive coupling between those two same circuits.

The presence of polarizable material in the studied earth is a fourth phenomenon which superimposes to the three ones mentioned above. In frequency domain IP, both the phase lag and the amplitude of the impedance are influenced by these four phenomena.

As it is well known and will be confirmed below, the more conductive the geological formations, the higher the frequencies, the closer and the longer the current and potential circuits run parallel to each other, the higher the influence of coupling effect.

Since 1967, numerous authors have dealt with the understanding and the practical/theoretical reduction of coupling in IP measurements (Dey and Morrison, 1973; Hohmann, 1973; Wynn and Zonge, 1975; Pelton *et al.*, 1978; Wynn, 1979; Brown, 1985; Wait and Gruszka, 1986; Gruszka, 1987; Routh and Oldenburg, 2001).

Most of these contributions deal with the classical inline dipole-dipole array (Figure 1a). Radic (2004) has studied the Schlumberger array (Schlumberger, 1920). It consists of four inline electrodes (Figure 1a) where the potential dipole is at the center of the array and where the current and the potential cables classically run parallel and very close to each other. The two major advantages of

Schlumberger compared to dipole-dipole are: (1) intrinsic higher depth of investigation for similar dimensions of the whole array, (2) higher orders of magnitude of the signal/noise ratio for similar transmitting power.

Radic (2004) confirms that capacitive coupling between the two circuits can be neglected in the field, for frequencies lower than 10^3 Hz, as soon as the distance between current and potential cables is of the order of one meter.

In order to correct for the EM coupling effects on phase spectra and obtain the actual IP parameters, two options are possible: (i) to analyze the spectra at low frequencies (< 10 Hz) as shown by Katsube and Collett, (1973) or Wynn and Zonge (1975, 1977); or (ii) to reduce the coupling effects related to the device layout (wire-to-wire inductive coupling, equipment), using appropriate equipment.

At the present time, thanks to the CR1DMOD software developed by Ingeman-Nielsen and Baumgartner (2006), we have the opportunity to separate the effects of EM, IP and effects specific to the array and cable layouts.

Theoretical EM inductive coupling background

The fundamental equations of the frequency domain electromagnetic response for a stratified earth have been known for several decades. Nowadays, several codes are available to compute this response with differing swiftness and precision (i.e., Wynn, 1979). In these programs, the injection and measurement dipoles are represented by point objects with no cable.

The program we have used to compare our arrangements computes separately the response of the earth with punctual transmitting and receiving dipoles, but also includes cables to the theoretical calculations for any arrangement.

The approach used by Ingeman-Nielsen and Baumgartner (2006) is based on the introduction of two functions called the P(r)- and Q(r)-term: the P-term refers to the inductive term, and the Q-term refers to the conductive component of the EM coupling.

Usually, when dealing with EM coupling, the conductivity is considered constant and real and the permittivity is most often neglected. With these assumptions, the impedance linked to the EM coupling effects, may be expressed as follows:

$$Z_{EM} = - \int_A^B \int_M^N \left(P(r) \cos \xi + \frac{\partial^2 Q(r)}{\partial S \partial s} \right) dS ds \quad (1)$$

where dS and ds are respectively the infinitesimal current dipole, and potential dipole, r is the distance between the dipoles, ξ is the angle between them, while A, B are the current electrodes and M, N the voltage ones.

On a homogeneous half-space, the Q-function is real, constant (frequency-independent), contributes to the resistive component of the mutual coupling, and only depends on the position of the grounding points of the wires. Over a two-layer earth (Wynn, 1979), the Q-function becomes dependent upon frequency, and varies with the distances between the grounding points, the interface-depth-to-dipole-length, and the resistivity contrast between the two media.

The P-function, referred to as the coupling function, also contains a purely resistive term, and is dependent upon the orientation of the dipoles. The mutual impedance of the two dipoles (injection and voltage) is dependent on the angle between them.

Radic (2004) calculated the response of IP and EM coupling effects for Schlumberger arrays, and stated that the distance between the current-injection dipole and the voltage dipole has to be maximized in order to minimize EM effects (P-term). The explanation is as follows: the Q(r) function is constant over a half-space, and depends on electrode location, so there is no difference for inline dipole-dipole or for Schlumberger configurations; the P(r) function is related to the propagation, and is dependent on the angle between the injection and voltage measurement dipoles wires. The current-injection wire is composed of three parts: one that is parallel to the voltage-measurement wire, and two parts that are perpendicular. Thus, the component P(r) for the perpendicular part will be equal to 0, and for the parallel component will depend on $P(r) \cdot \cos(\xi)$. This means that even when a longer current-injection wire is used, the mutual impedance (phase lag) will not increase.

How to reduce the “unwanted” EM coupling

An ideal electrode arrangement is one that enables us to obtain exclusively the EM inductive and the polarization phenomena of the studied site. Any additional effects related to the cables and to the measuring array are what we call “unwanted” coupling.

To assess whether the Schlumberger array can be used for SIP, in spite of long transmitting cables, we have adopted the following methodology: (i) experimentally, the utilization of a specific impedance-meter designed to reduce the unwanted effects, and the comparison of the different arrangement of the Schlumberger array; (ii) theoretically, the use of the program mentioned above to simulate our experimental array and to compare with our measured data.

The chosen impedance-meters are the SIP Fuchs II and SIP Fuchs III, both manufactured by Radic Research. Among the main interesting features of these devices, are that (i) optical fibers are used for potential measurement transmission and synchronization of the system in order to suppress the phenomenon of couplings between the cable and the ground linked to the potential electrodes, and (ii) two different channels are used to measure the current and voltage. The other specificities are: they allow measurement of the complex resistivity between 10^{-3} and 10^3 Hz; the measurements are transmitted to the acquisition unit, which calculates the complex resistivity; this unit is connected to a computer, which allows direct visualization of the results; on the ground, the injected current is amplified by a power unit of 600 W.

The chosen modeling software CR1DMOD (Ingeman-Nielsen and Baumgartner, 2006) handles complex resistivity and offers solutions based on the full EM-equations as well as the quasistatic approximation. The modeling of effects based on changes in the magnetic permeability and the permittivity is also possible. This routine necessarily takes into account the exact position of the electrodes, and the exact position, length and geometry of the wires above the layered earth, in order to compute the influence of the array. The benefit of this software is that it is able to take into account the IP phenomenon with the Cole-Cole formulation.

Field measurements

At the study site, SIP soundings were made with Schlumberger and dipole-dipole arrays (Figure 1a) at the same central points.

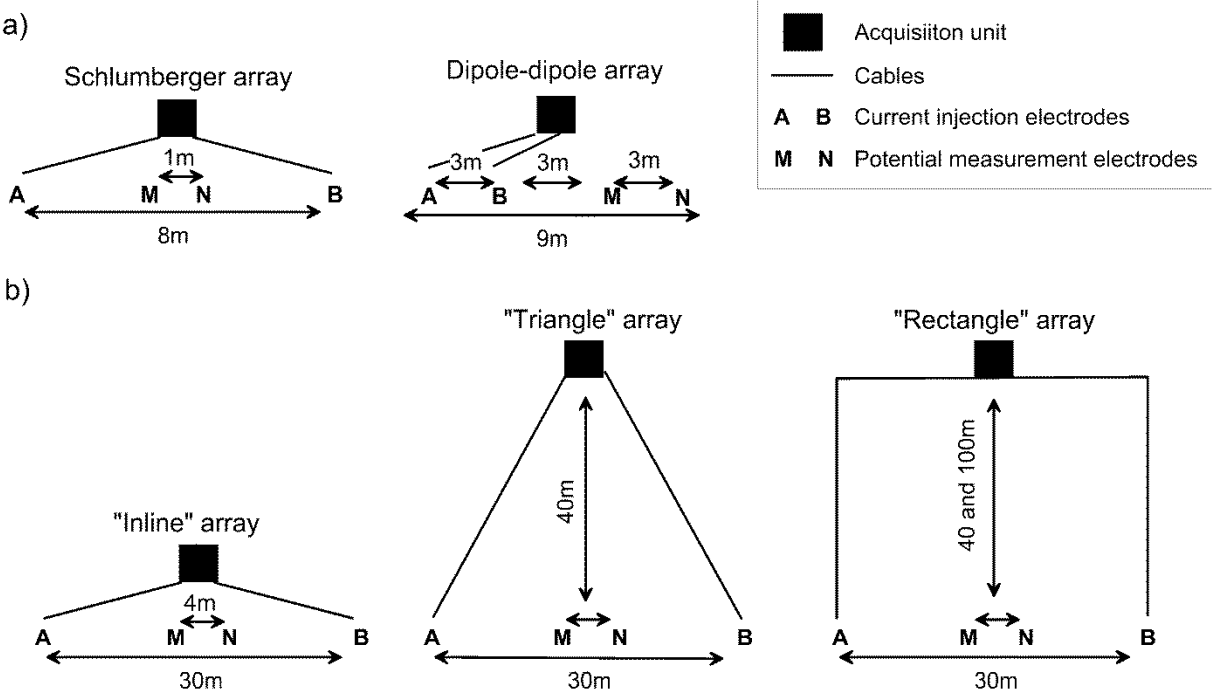


Figure 1. Top view of the array schemes used for measuring spectral induced polarization. a) Schlumberger and dipole-dipole arrays that have been compared. b) Three Schlumberger geometries, with the same electrodes location, but with varying cable configuration. Distance between current injection electrodes AB = 30 m, and distance between potential measurement electrodes MN = 4 m.

The studied site (Vaudelet, 2011) is a wide, mostly grassy area of vegetation with no housing around it. The medium in different places may be described in terms of four electrical resistivity layers. The surface layer (layer 1) has a regular electrical resistivity around 150 Ω.m. The features of the other layers are: layer 2 (vadose zone) is 1.6 m thick with a resistivity of 200 Ω.m; layer 3 (aquifer) is 1.4 m thick with a resistivity of 150 Ω.m and layer 4 (marls) is at 30 Ω.m.

The objective of studying this site was to characterize the aquifer pollution by inorganic ions injected upstream at a distance of 500 m.

The chosen array characteristics that are compared are: (i) AB current electrode spacing of 8 m and, MN voltage electrode spacing of 1 m for the Schlumberger array, and (ii) dipole spacing $a = 3$ m and distance between dipoles $a \cdot n = 3$ m for the dipole-dipole array. The total widths of the devices are 9 m for the dipole-dipole array and 8 m for the Schlumberger array. The lengths of the two arrays were chosen so as to lead to the same phase lag at the lowest frequencies, which means that the DOI is similar.

The results are shown in Figure 2. Below 10 Hz, the two spectra exactly overlaid each other and the IP phase lag is of the order of 3-5 mrad. Above 10 Hz, the coupling effect becomes very high and a sign reversal is observed for the Schlumberger array.

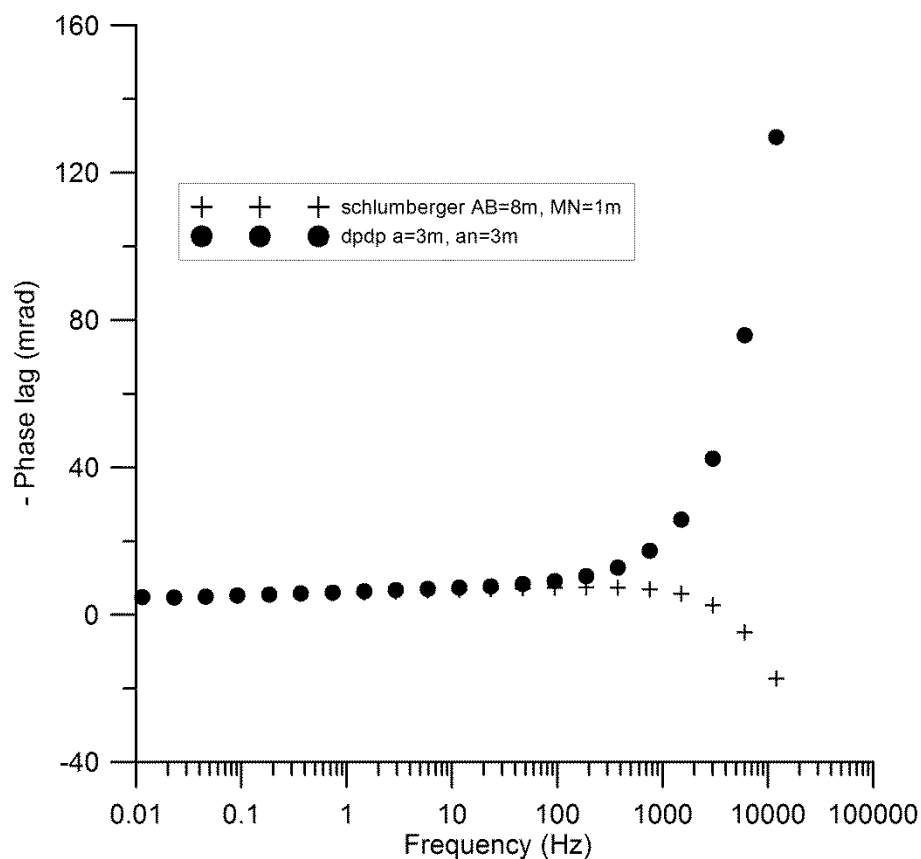


Figure 2. Phase spectra from 2 mHz to 12 kHz for the Schlumberger configuration (distance between the injection electrodes $AB = 8$ m, distance between the measurement electrodes $MN = 1$ m, total array length equal to 8 m) and the dipole-dipole one (dipole length $a = 3$ m, distance between dipoles $a \cdot n = 3$ m, total array length = 9 m). The error bars are smaller than the symbol size.

Modeling and additional field results

In order to measure the influence of the cable layout on the effect of EM coupling, four cable configurations are compared for the same electrode spacing of the Schlumberger type configuration

(Figure 1b). For all cable arrangements, the injection and potential electrodes are at the same location; besides, the link between potential electrodes and the acquisition unit is done with optical fibers. For the classical "inline" cable configuration, the acquisition unit is placed near the center of the device (< 5 m) and the injection cables are parallel to the electrode line. For the "triangle" configuration, the acquisition unit is placed at a lateral offset of 40 m from the center of the device in the direction perpendicular to the electrode line and the cables run directly from the unit to the electrodes. For the "rectangle" configuration, the acquisition unit is placed at lateral offsets of 40 and 100 m from the center of the device in the direction perpendicular to the electrode line and the cables link the injection unit to the electrodes, so that the assembly of the device forms a rectangle.

The phase spectra shown in Figure 3 are measured with distance AB = 30 m for the four cable configurations described above. Consequently, the difference between the phase spectra arises from the EM coupling effects related to the cable layout, especially at high frequencies (e.g. negative phases).

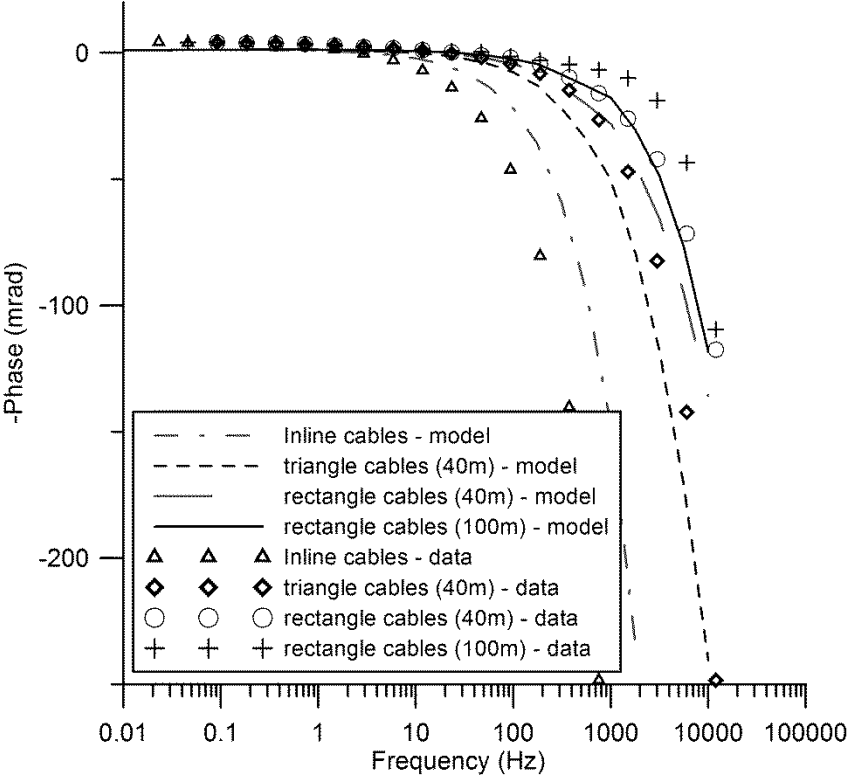


Figure 3. Modeled and measured SIP phase spectra for Schlumberger array. Distance between the injection electrodes AB = 30 m and between the measurement electrodes MN = 4 m. The error bars are smaller than the symbol size. The solid lines are the spectra calculated by Cr1Dmod.

For both the modeled and the measured data, the EM coupling effect decreases using the devices in the following order: "inline", "triangle", and "rectangle", with a decrease from inline to other geometries. Phase values at 10 kHz are respectively for the field and model data (i) 1120 mrad and 850 mrad (inline), (ii) 213 mrad and 240 mrad (triangular), (iii) 102 mrad and 135 mrad

(rectangular with offset 40 m), and (iv) 187 mrad and 118 mrad (rectangular with offset 100 m). The best configuration we checked is the rectangular one with the acquisition unit placed 100 m away from the electrodes line. Anyway, the improvement obtained by removing the acquisition unit to a distance of 100 m is not significant (in comparison to 40 m offset for the same configuration) considering the layout of greater length of cables. The modeling of the EM coupling for the four configurations with CR1DMOD confirms our experimental results relatively well. The residual difference between the modeled and measured data may be explained by the fact that the program used is using numerical assumptions for numerical integrations, and because of the probable inhomogeneities of the studied site.

Conclusion

Spectral induced polarization is confirmed to be a powerful technique for hydrogeological and environmental applications, in spite of the so-called EM coupling.

Two rather recent developments greatly improved the situation to apply this technique for moderate depths of exploration (tens of meters): (1) a field impedance-meter using fiber optic links between the receiving dipole and the measuring unit; (2) a software enabling us to compute the full response of a stratified polarizable earth using any quadripole array, taking into account all inductive effects related to the real and/or complex conductivities of each layer and to the actual layout of the transmitting and receiving cables.

We showed with both field and modeling examples that a Schlumberger type array with a rectangular cable arrangement is well suited to reduce unwanted coupling effects, considering the limited power of the transmitter presently available, when specific care is taken with the layout of the transmitting and receiving cables.

Anyway, additional work may be proposed: first running numerous modeling tests and next to confirm them by field measurements, before the whole geophysical community agrees on the final optimal array and on the optimal instrumentation to be used as routine tools for this type of exploration. The next step will be to develop the routine inversion software to lead to the automatic determination of the polarization parameters of one or two layers within the studied quasi-stratified areas.

Acknowledgements

The authors thank Pierre Andrieux for fruitful discussions. The authors also thank the editor, associate editor and referees for comments leading to the improvement of the paper.

References

- Abdel Aal, G.Z., L.D. Slater, and E.A. Atekwana, 2006, Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation: *Geophysics*, 71(2), H13–H24.
- Attwa, M., and T. Günther, 2013, Spectral induced polarization measurements for environmental purposes and predicting the hydraulic conductivity in sandy aquifers: *Hydrology and Earth System Sciences*, 10, 5315–5354.
- Binley, A., L.D. Slater, M. Fukes, and G. Cassiani, 2005, Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone: *Water Resources Research*, 41, W12417.
- Brown, R.J., 1985, EM coupling in multifrequency IP and a generalization of the Cole-Cole impedance model: *Geophysical Prospecting*, 33, 282–302.
- Dey, A., and H.F. Morrison, 1973, EM coupling in frequency and time-domain induced-polarization surveys over a multilayered Earth: *Geophysics*, 38 (2), 380–405.
- Gasperikova, E., and H.F. Morrison, 2001, Mapping of induced polarization using natural fields: *Geophysics*, 66, 137–147.
- Gruszka, T. P, 1987, Induced polarization and its interaction with electromagnetic coupling in low frequency geophysical exploration: Ph.D. thesis, University of Arizona, 322 p.
- Hohmann, G.W., 1973, Electromagnetic coupling between grounded wires at the surface of a two-layer earth: *Geophysics*, 38, 854–863.
- Ingeman-Nielsen, T., and F. Baumgartner, 2006, A Matlab program to model 1D complex resistivity effects in electrical and electromagnetic surveys: *Computer & Geosciences*, 32 (9), 1411–1419.
- Katsube, T. J., and L.S. Collett, 1973, Electrical characteristic differentiation of sulphide minerals by laboratory techniques: *Geophysics*, 38, 1207.
- Kemna, A., 2000, Tomographic inversion of complex resistivity, theory and application: Ph.D. thesis, Bochum Ruhr-Univ., 176 p.
- Klein, J.D., and W.R. Sill, 1982, Electrical properties of artificial clay-bearing sandstone: *Geophysics*, 47 (11), 1593–1605.
- Luo, Y., and G. Zhang, 1998, Theory and application of spectral induced polarization: *Geophysical Monograph Series*.
- Pelton, W.H., S.H. Ward, P.G. Hallof, W.R. Sill, and P.H. Nelson, 1978, Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency IP: *Geophysics*, 43, 588–609, doi:10.1190/1.1440839.
- Radic, T., 2004, Elimination of cable effects while multichannel SIP measurements: 10th Eur. Mtg. Env. Eng. Geophys., Exp. Abstr.
- Revil, A., M. Schmutz, and M. Batzle, 2011, Influence of oil wettability upon spectral induced polarization of oil-bearing sands: *Geophysics*, 76 (5), A31–A36, doi:10.1190/GEO2011-0006.1

Routh, P.S., and D.W. Oldenburg, 2001, Electromagnetic coupling in frequency-domain induced polarization data: a method for removal: *Geophysical Journal International*, 145, 59–76.

Schlumberger, C., 1920, *Etude sur la prospection électrique du sous-sol*, [Study on underground electrical prospecting], Gauthier-Villars et Cie, Paris, 94p.

Vanhala, H., 1997, Mapping oil-contaminated sand and till with the Spectral Induced Polarization (SIP) method: *Geophysical Prospecting*, 45, 303–326.

Vaudelet, P., 2011, *Développement des méthodes géoélectriques: Application à la caractérisation des sites et sols pollués* [development of geoelectrical methods applied to contaminated sites characterization]: Phd. of Bordeaux University, 309 p.

Wait, J.R., and T.P. Gruszka, 1986, On electromagnetic coupling removal from induced polarization surveys: *Geoexploration*, 24, 21–27.

Ward, S.H., 1967, Electromagnetic theory for geophysical application: In: *Mining Geophysics, II, Theory*, Society of Exploration Geophysicists, Tulsa, Oklahoma, 10-196.

Ward, S.H., and G.R. Rogers, 1967, Introduction: In: *Mining Geophysics, II, Theory*, Society of Exploration Geophysicists, Tulsa, Oklahoma, 3-8.

Wynn, J.C., 1979, Electromagnetic coupling with a collinear array on a two-layer anisotropic earth: *United States Geological Survey Professional Paper 1077*, 39 p.

Wynn, J.C., and K.L. Zonge, 1975, Electromagnetic coupling, its intrinsic value, its removal and the cultural coupling problem: *Geophysics*, 40, 831–850.

Wynn, J.C., and K.L. Zonge, 1977, Electromagnetic coupling: *Geophysical Prospecting*, 25 (1), 29–51, doi: 10.1111/j.1365-2478.1977.tb01151.x.

**Annexe 3 : How to achieve stable and easy to use unpolarizable electrodes:
reliability and evolution with time of four handmade electrodes, Blondel *et al.*, soumis
dans *Measurement Science and Technology*.**

Amélie Blondel^{1,2}, Myriam Schmutz¹, Thomas Kremer³

1 : ENSEGID – IPB EA4592 , 1 allée Daguin, 33607 Pessac, France, ablondel@ensegid.fr

2 : Geoscope, 11 impasse Brunereau, 33150 Cenon, France

3 : IPGP, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

Soumis dans Measurement Science and Technology

Abstract

Spectral induced polarization laboratory measurements are made with a variety of sample holders and electrodes. To use both affordable sample holders and electrodes, we develop non-polarizable electrodes that are adjustable on any sample holder. These electrodes are used for both injecting current and measuring potential and have to be stable, polyvalent and affordable. They are made with the same conceptual outline, with a copper wire bathed in an oversaturated copper sulfate solution. To provide a continuum with the medium, wooden filters provide instable measurements while low density polyethylene filters provide reliable results at the initial time. To limit ion release from the electrode body, agar-agar and gelatin were added to fill the electrodes with a gel texture. Electrodes made with gelatin provide the best results, both at the initial time, where phase-lag errors are lowest, and with time, avoiding ion release and modification of the medium. These electrodes made with gelatin met the main expectations of reliability, stability, and affordability over a period of a few days.

1. Introduction

Induced polarization is widely used in mineral exploration (Pelton *et al.*, 1978; Luo and Zhang, 1998) but also in environmental geophysics or hydrogeophysics (Klein and Sill, 1982; Kemna, 2000; Kemna *et al.*, 2004; Binley *et al.*, 2005). For environmental or hydrogeophysical purposes, the measured signal may be small (≤ 10 mrad, ≤ 5 mV/V). In order to acquire good quality data, both the measurement device and the sensors have to be well suited. Measurement devices such as SIP Fuchs (Radic Research Ltd.) or SIP Zell (Zimmerman *et al.*, 2008) are adapted for both field and laboratory experiment measurements. Sensors have to be reliable and stable unpolarizable electrodes. Petiau (2000) has already developed such electrodes for long-term field measurements. These electrodes are made up of a metal in contact with a salt of this metal, and the electrolyte is stabilized with a clay-mix (illite + kaolinite) compatible with acidic conditions. These electrodes are very stable with time

but their dimensions are incompatible with laboratory measurements and they do not support current injection because of the presence of clay. Electrodes that are reliable and stable with time and chemically unpolarizable are still an important issue for induced polarization laboratory measurements at low frequency (up to 1 MHz). At the present time, the challenge for obtaining good data is the electrode quality for both current and potential measurements, using any sample holder adaptable to the soil volume that will be analyzed. Spectral Induced Polarization (SIP) laboratory measurements are made on small sample holders made of PVC (Chambers *et al.*, 2004; Martinho *et al.*, 2006) or acrylic (Ustra *et al.*, 2012), for example. Injection and potential electrodes can be incorporated into the sample holder: Breede *et al.* (2012) and Koch *et al.* (2009) used bronze plate electrodes and Abdel Aal *et al.* (2006) used silver coil electrodes, both located at the sample end as injection electrodes. In this case, to measure the potential, Breede *et al.* (2012) used ceramic or steel electrodes, Koch *et al.* (2009) used silver wire, and Abdel Aal *et al.* (2006) used silver/chloride silver electrodes. Some authors use similar electrodes for injection and measurement: silver/silver chloride electrodes (Martinho *et al.*, 2006; Abdel Aal *et al.*, 2010), lead/lead chloride electrodes (Revil *et al.*, 2011), and copper/copper sulfate electrodes (Vaudelet *et al.*, 2011). In most cases, special care was taken regarding potential electrodes placement: electrodes were put in contact with the matrix but did not extend into the sample so as to minimize spurious polarization that can develop at the electrode surface (Tong *et al.*, 2008).

One classical and very widely tested way of avoiding charge-up effects at the electrode surface (Dahlin and Leroux, 2012) is to insert metal (copper, silver or lead) wire into an oversaturated metal salt (copper sulfate, silver chloride or lead chloride) solution. This step makes them unpolarizable, and avoids any chemical evolution of the copper wire. If all the electrodes are realized following the same process, a potential difference very close to zero can be measured. In such a configuration, the measured data will not be caused by the electrodes. Anyway, the main problem of these “easy-to-use” electrodes is the fast leakage of the copper sulfate solution out of the electrodes, which leads to (i) a chemical evolution, and (ii) a modification of the studied medium. So, in most cases these kinds of electrodes are unusable for low frequency SIP measurements.

To make them usable for low frequency SIP measurements, we chose to study different fluid and permeable plug options. These electrodes, used for both injection and potential measurements, have to be easy to manufacture, stable with time, affordable and adaptable on any sample holder, and for any sample volume. This paper deals with the results obtained with four different handmade electrodes in order to check: (i) the reliability of the SIP measurements and (ii) the electrodes’ temporal stability and absence of fluid leakage into the studied medium.

2. Electrode structure and manufacture

The present study focuses on four different handmade copper/copper sulfate electrodes. These electrodes have the same conceptual outline (Figure 1)

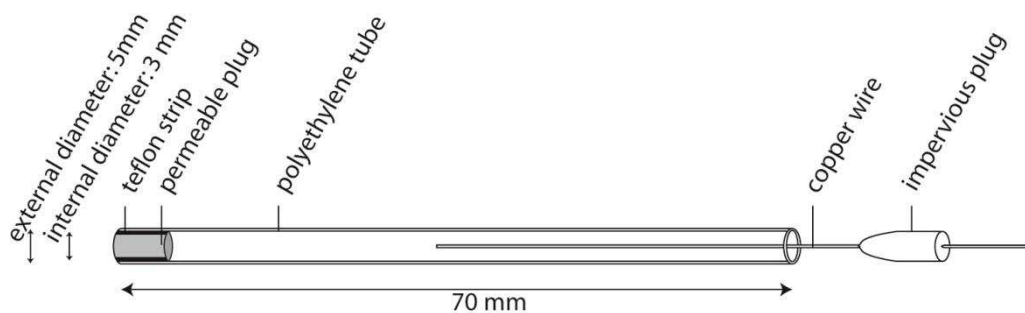


Figure 1 : General outline of the handmade electrode

The electrodes' plastic tube support is composed of polyethylene. At one extremity of this tube, a permeable plug (filter) is placed to (i) avoid the too fast fluid leakage from the electrode and (ii) maintain a continuum between the electrode and the medium. The electrolyte is injected under pressure into the tube to allow a complete impregnation of the permeable plug and copper sulfate crystals are added to assure oversaturation. The tube is then closed by an impervious plug, composed of thermic glue, crossed by a copper wire. The different electrodes presented vary in the electrolyte composition and in the composition of the permeable plug which is in contact with the medium (Table 1).

Table 1 : Principal features of the handmade electrodes

Electrode	Wire	Filling	Permeable plug (filter)
I	Copper	CuSO ₄ oversaturated	LDPE
II	Copper	CuSO ₄ oversaturated + agar-agar	LDPE
III	Copper	CuSO ₄ oversaturated + gelatin	LDPE
IV	Copper	CuSO ₄ oversaturated	Wood

The first three electrodes I, II and III have a permeable plug composed of a Low Density PolyEthylene (LDPE) 20 µm filter, manufactured by Dionex. Electrode IV has a permeable plug composed of beech. To avoid any leakage between the filter and the tube, the filter is surrounded by Teflon strip and then placed into the tube. The filter is thereby compressed and the electrolyte can only pass through the filter body.

The composition of the electrolyte is basically composed of oversaturated copper sulfate for every electrode. The composition of electrodes II and III has been modified to obtain a gel texture. To prepare the electrolyte mix for electrodes II and III, 8 g of agar-agar (CAS number 9002-18-0) and 5 g of gelatin (CAS number 9000-70-8), respectively, were added to 200 ml of hot water. The hot mixture was mixed with copper sulfate and inserted in the electrode body. The electrode was ready after being plugged and cooled. Unlike electrodes II and III, electrodes I and IV leaked into the medium and had to be filled before each spectrum measurement.

3. Materials and methods

SIP measurements consist in the acquisition of both the amplitude and the phase lag between injection and tension sine to obtain both ohmic and capacitive conduction at low frequencies

The induced polarization response may be presented in terms of magnitude and phase or in terms of real and imaginary components of the impedance. We choose to compute complex resistivity ρ^* (in ohm.m).

$$\rho^* = |\rho| e^{i\theta} = |\rho| (\cos \theta + i \sin \theta) \quad (1)$$

where $|\rho|$ is the resistivity magnitude (in ohm.m) and θ the phase (in rad).

In the case of clay free and saturated media, the electrolyte resistivity can be obtain from the medium resistivity via a formation factor F (dimensionless) thanks to the first experimental Archie's law (1942).

$$\rho_{rock} = F \cdot \rho_{electrolyte} \quad (2)$$

To perform laboratory experiments, we used a 30 cm long PVC cylinder. The latter is saturated only with water or with a mix of sand and tap water, staying in saturated conditions. The sand used is a Fontainebleau one type Ga39, 98% silica, well sorted with a mean grain diameter of $100 \pm 10 \mu\text{m}$ (Vaudelet *et al.*, 2011). The measured porosity is about 0.40 ± 0.02 . Care was taken to compact the sand homogeneously into the cylinder and to avoid the presence of air bubbles. Electrodes were settled on the sample holder at the beginning of the experiment and were not removed until the end. Care was taken to avoid evaporation. Teflon strip was added to seal the electrodes on the sample holder. Moreover, electrodes were arranged horizontally to limit rapid leakage by gravity into the medium.

The resistivity ρ^* is related to the measured impedance I by a geometrical factor K (in m): $\rho^* = K \cdot I$. This geometrical factor takes into account the position of the electrodes and the boundary conditions: it has been calibrated by measuring the complex resistivity of water at 1 Hz, which is a non-polarizable, with a known real resistivity measured with a Consort C561 type conductivity meter manufactured by Fisher Scientific. For SIP measurements, the phase is independent of the value of the geometrical factor. The current and potential electrodes are placed at equal distances along the sample holder length. Shielded cables are used to link the electrodes to the device and to avoid coupling effects. The measurements have been realized with the SIP Lab II equipment developed by Radic Research. This apparatus measures the magnitude of the resistivity and the phase lag from 1 mHz to 12 kHz with a sensitivity of the order of 0.2 mrad below 1 Hz. Twenty-five sinusoidal signals are measured, log-spaced in the frequency range.

4. Measurements' reliability at initial time

Measurements made on each electrode at the initial time are presented in Figure 2: resistivity phase-lag and phase-lag errors are represented as a function of frequency. Resistivity measurements are stable and similar for each electrode (Figure 2a). However, phase-lag measurements made with electrode IV are unstable at both low and high frequencies (Figure 2b), and associated errors below 1 Hz are usually higher than 1 mrad (Figure 2c), which is higher to the amplitude of the signal. Electrodes I, II and III show equivalent phase-lag measurements above 22 mHz, with low associated errors. Errors above 1 mrad are associated with low frequency measurements (Figure 2c): below 22, 5 and 1 mHz for electrodes I, II and III respectively. The use of gelatin and agar-agar in electrodes II and III to stabilize the solution in the electrodes' body (i) does not impact polarization phenomena – measurements made on water with electrode III indicate phase-lag values below 0.1 mrad from 1 mHz to 23 Hz – and (ii) improves the stability of measurements at low frequencies.

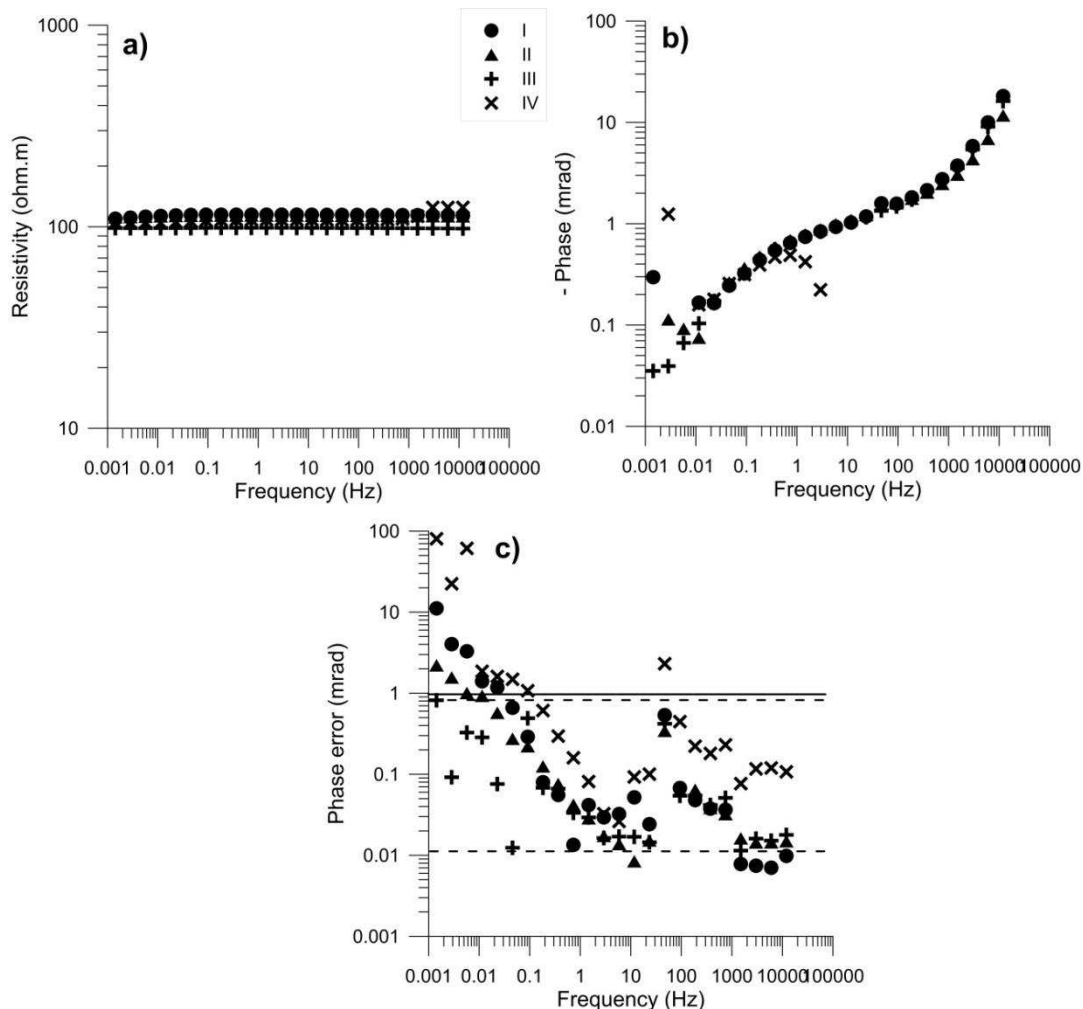


Figure 2 : Initial amplitude, phase-lag, and phase-lag error vs. frequency for the four electrodes (the dotted lines represent the minimum and maximum phase-lag errors for electrode III and the continuous line represents the 1 mrad phase-lag error)

5. Response evolution with time and electrode fluid

The temporal evolution of both the resistivity of the medium and the electrolyte resistivity calculated using Archie's law is presented in Figure 3. We can notice a decrease in resistivity values for electrodes I, II, and IV, linked to a decrease in electrolyte resistivity (Figure 3b). The release of inorganic ions from the electrodes tends to decrease the resistivity. This release is important for electrodes I and IV from the first minutes. We can notice a resistivity increase at 2000 mn for electrode IV, possibly due to electrode instability. For electrode II, the release becomes notable from 2000 mn. Electrode III shows stable resistivity measurements with time, and the ion release from this electrode is insignificant.

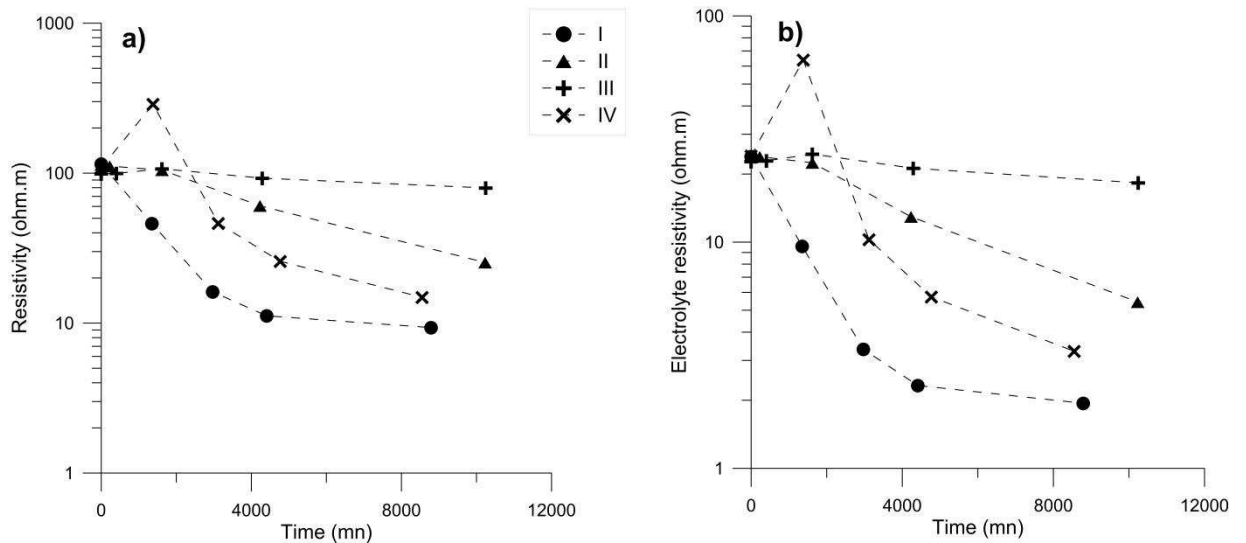


Figure 3 : Resistivity and electrolyte resistivity vs. time for the four electrodes

Phase-lag has been measured at the final time for all the electrodes (Figure 4a). Measurements for electrodes I, II, and IV are unstable and errors are usually above 1 mrad and higher than the signal; in these cases, the results are uninterpretable. Ion release from these electrodes modifies both ohmic and capacitive conductions involved in phase-lag measurements.

Results at the final time for electrode III show errors above 1 mrad below 11 mHz and above 375 Hz. In the exploitable frequency range from 22 mHz to 188 Hz, the results remain stable compared to initial measurements (Figure 4b). Moreover, temporal evolution of the phase-lag for electrode III is insignificant the first three days (Figure 4b) under constant solicitation.

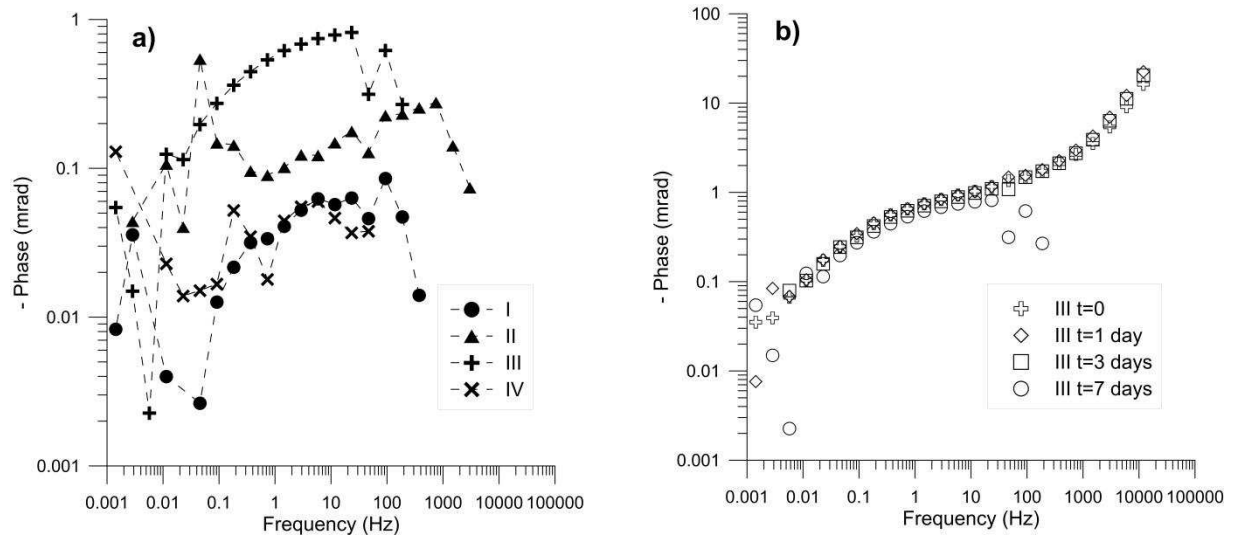


Figure 4 : Final phase-lag vs. frequency for the four electrodes and evolution of the phase-lag vs. frequency with time for electrode III

6. Conclusion

Four different handmade electrodes were designed and tested. The main aim was to obtain electrodes that were easy to manufacture, stable, polyvalent, and affordable in order to both inject current and measure potential. The electrodes were designed with the same outline. A copper wire bath in an oversaturated copper sulfate solution and a continuum with the medium were established to avoid the accumulation of charges at the electrode surface. Electrodes made with wood filters provide instable results and are not adapted to SIP measurements. Electrodes made with LDPE filters provide good SIP measurements at the initial time but ion release from the electrodes with time affects both the amplitude and the phase measurements. Agar-agar and gelatin were added to the electrolyte inside the electrodes to obtain a gel texture and stabilize the electrodes. These substances do not affect SIP measurements. Electrodes stabilized with gelatin avoid ion release into the medium and provide reliable SIP measurements over a period of a few days. Improvements need to be made to stabilize the electrodes over longer periods.

Acknowledgments

The authors thank the CIFRE grant and the Region Aquitaine for their financial support.

References

Abdel Aal G. Z., L.D. Slater and E.A. Atekwana, 2006, Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation: *Geophysics*, 71, H13-H24.

Archie, G., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics: *Petroleum Transactions of AIME*, 146, 54-62.

Binley, A., L.D. Slater, M. Fukes and G. Cassiani, 2005, Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone: *Water Resources Research*, 41, n/a--n/a.

Breede K., A. Kemna, O. Esser, E. Zimmermann, H. Vereecken and J. Huisman, 2012, Spectral induced polarization measurements on variably saturated sand-clay mixtures: *Near Surface Geophysics*, 10, 479-489.

Chambers, J. E., M.H. Loke, R.D. Ogilvy and P.I. Meldrum, 2004, Noninvasive monitoring of DNAPL migration through a saturated porous medium using electrical impedance tomography: *Journal of Contaminant Hydrology*, 68, 1-22.

Cosenza, P, A. Ghorbani, N. Florsch and A. Revil, 2007, Effects of drying on the low-frequency electrical properties of Tournemire argillites: *Pure and Applied Geophysics*, 164, 2043-2066.

Dahlin, T. and V. Leroux, 2012, Improvement in time-domain induced polarization data quality with multi-electrode systems by separating current and potential cables: *Near Surface Geophysics*, 10, 545-565.

Kemna, A., 2000, *Tomographic inversion of complex resistivity : theory and application*: Der Andere Verlag.

Kemna, A., A. Binley and L.D. Slater, 2004, Crosshole IP imaging for engineering and environmental applications: *Geophysics*, 69, 97-107.

Klein, J. D. and W.R. Sill, 1982, Electrical properties of artificial clay-bearing sandstone: *Geophysics*, 47, 1593-1605.

Koch, K., J. Irving, K. Holliger and A. Kemna, 2009, Controlled changes in grain size and pore characteristics and their impact on the hydraulic conductivity and spectral induced polarization response of proxies of alluvial sediments: *SEG, Expanded Abstracts*, 28, 1365-1369.

Luo, Y. and G. Zhang, 1998, *Theory and application of spectral induced polarization: Geophysical monograph series*.

Martinho, E., F. Almeida and M.S. Matias, 2006, An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements: *Journal of Applied Geophysics*, 60, 27-40.

Pelton, W. H., S.H. Ward, P.G. Hallof, W.R. Sill and P.H. Nelson, 1978, Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency IP: *Geophysics*, 43, 588-609.

Petiau, G., 2000, Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications: *Pure and Applied Geophysics*, 157, 357-382.

Revil, A., M. Schmutz and M.L. Batzle, 2011, Influence of oil wettability upon spectral induced polarization of oil-bearing sands: *Geophysics*, 76, A31-A36.

Tong, M. and H. Tao, 2008, Permeability estimating from complex resistivity measurement of shaly sand reservoir: *Geophysical Journal International*, 173, 733-739.

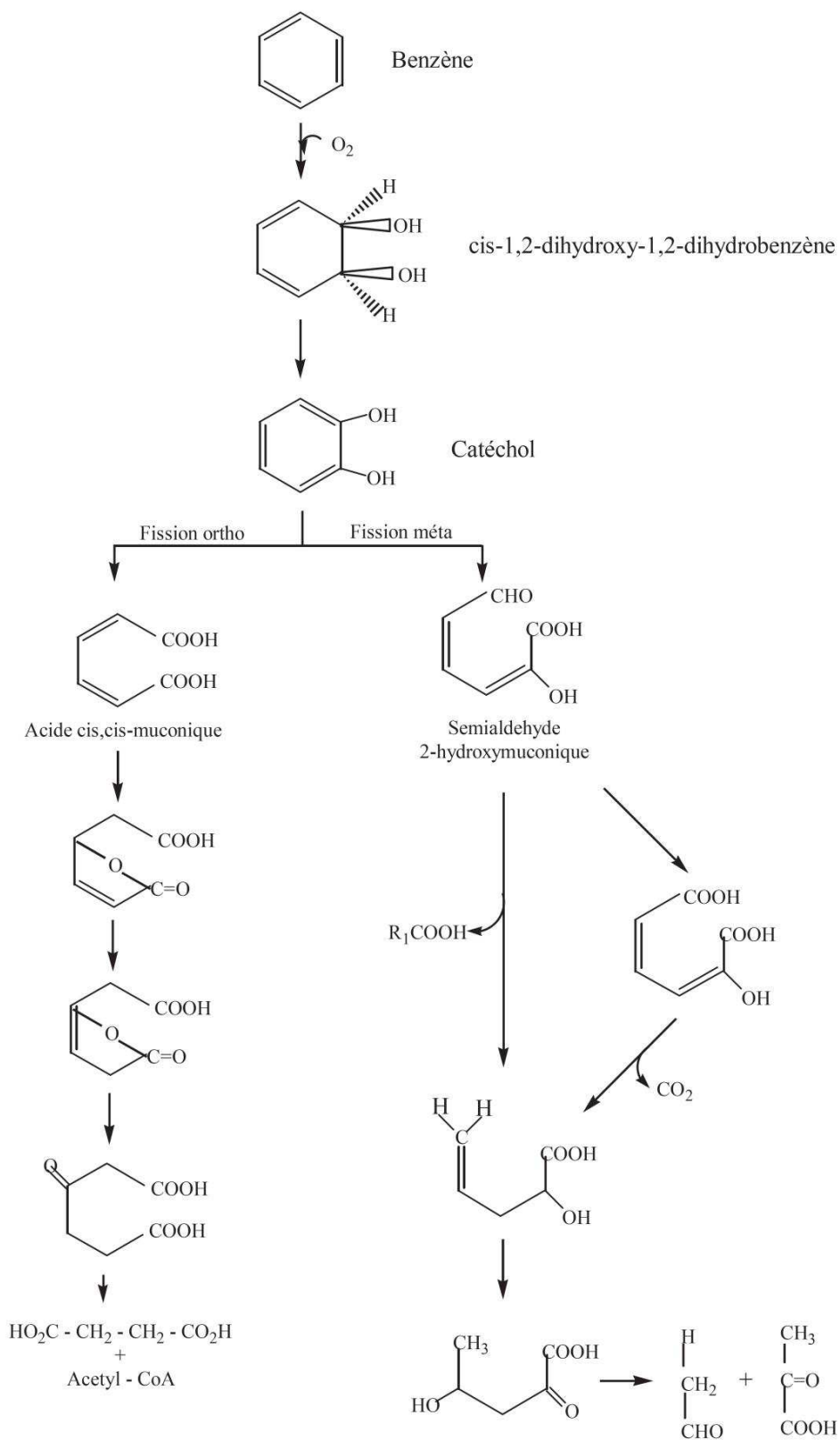
Ustra, A., L.D. Slater, D. Ntarlagiannis and V. Elis, 2012, Spectral induced polarization (SIP) signatures of clayey soils containing toluene: *Near Surface Geophysics*, 10, 503-515.

Vanhala H. and H. Soininen, 1995, Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil samples: *Geophysical Prospecting*, 43, 655-676.

Vaudelet, P., A. Revil, M. Schmutz, M. Franceschi and P. Begassat, 2011, Changes in induced polarization associated with the sorption of sodium, lead, and zinc on silica sands: *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 739-752.

Zimmermann, E., A. Kemna, J. Berwix, W. Glaas, H. Munch and J. Huisman, 2008, A high-accuracy impedance spectrometer for measuring sediments with low polarizability: *Measurement Science and Technology*, 19, 105603.

Annexe 4 : Voies métaboliques de la dégradation du cycle aromatique : cas du benzène (Soltani, 2004).



Annexe 5 : Planche photographique du site affecté par la pollution massive.



RUPTURE DU PIPELINE (2009)



EXTENSION DU DEVERSEMENT DE PETROLE (2009)



EXCAVATION DES PREMIERS DECIMETRES DE SOL IMPACTE (2009)



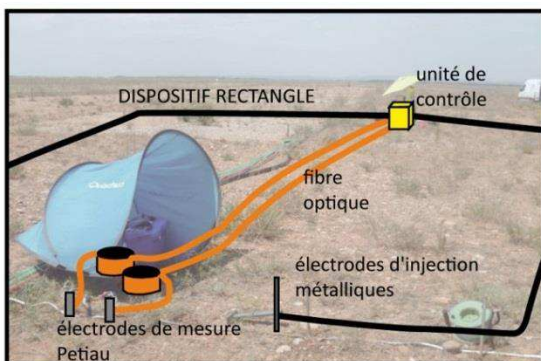
SURFACE DECAPEE = TOIT DES POUDINGUES (2009)



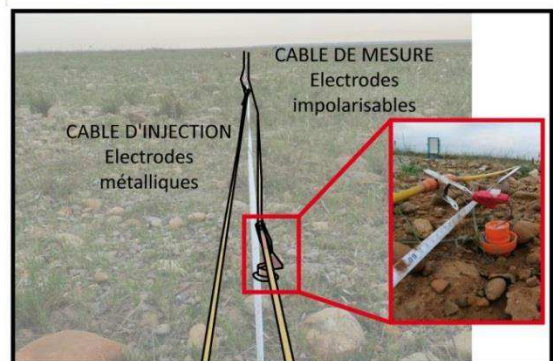
MESURES GEOPHYSIQUES (2009)



SITE ET USINE DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES (2012)



DISPOSITIF DE MESURES DE PPS (2012)



DISPOSITIF DE MESURES DE PPT (2012)

Annexe 6 : Principe et mise en œuvre de la sismique réfraction.

Lorsqu'une source émet des ondes sismiques, celles-ci pénètrent dans le sol, s'y propagent et se réfléchissent sur les interfaces séparant des milieux dans lesquels les vitesses des ondes sont différentes.

La sismique est une méthode géophysique permettant d'imager la géométrie du milieu et de différencier des milieux aux propriétés élastiques différentes.

La sismique réfraction par l'analyse des ondes de volume est couramment utilisée pour la caractérisation de structures multicouches. Cette méthode s'avère efficace pour détecter le toit de la nappe, investiguer des glissements de terrain ou déterminer la position du substratum rocheux sous des matériaux de couverture (Jeannin, 2005).

Ondes générées

Une source sismique génère deux types d'ondes : (i) les ondes de volume qui peuvent être de compression-dilatation, dites ondes P, ou de cisaillement, dites ondes S (ii) les ondes de surface, c'est-à-dire les ondes de Rayleigh et ondes de Love. Les différentes ondes qui se sont propagées sont enregistrées en surface le long d'un profil.

Les vitesses sismiques étudiées en sismique réfraction sont celles correspondant aux vitesses de déplacement des ondes P, de compression, qui sont les plus rapides. Ce sont donc ces ondes qui arrivent les premières au niveau des capteurs (géophones).

La vitesse de ces ondes P, V_p ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) peut être calculée par :

$$V_p = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$$

avec λ et μ deux coefficients dits de Lamé, μ étant le module de cisaillement qui définit la résistance du matériau à changer de forme, et ρ la masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Il est à noter que dans les fluides, $\mu=0$. Dans les milieux non saturés, les vitesses des ondes P sont donc plus faibles que dans les milieux saturés.

Propagation des ondes P

Par convention, la propagation des ondes sismiques est représentée par des rayons sismiques orthogonaux au front d'onde. Il est à noter que ces rayons sismiques n'ont pas d'existence physique. Les rayons sismiques suivent les lois de réfraction et de diffraction au niveau des interfaces (Snell-Descartes).

Lorsqu'un rayon sismique atteint une interface entre un milieu 1 et un autre milieu 2 caractérisé par une vitesse sismique plus forte :

- avec un angle d'incidence $i1$, alors ce rayon est transmis dans le milieu 2 avec un angle $i2$ (rayon vert sur la Figure 1b) selon la relation

$$\frac{\sin i1}{\sin i2} = \frac{V1}{V2}$$

avec $V1$ et $V2$ les vitesses sismiques respectivement dans les milieux 1 et 2.

- avec un angle d'incidence égal à l'angle de réfraction limite λ , ce rayon va se réfracter totalement : il va se propager au toit du milieu 2, et remonter vers la surface avec le même angle d'émergence (rayon rouge sur la Figure 1b). Dans ce cas, à sa remontée le rayon sismique se sera en moyenne propagé plus rapidement que les ondes qui se seront propagées uniquement dans le milieu 1.

La représentation des hodochrones (Figure 1a) permet de visualiser les temps de première arrivée de l'onde P en fonction de la distance de chaque géophone à la source. L'arrivée du rayon entièrement réfracté au niveau des capteurs définira le point de brisure entre les deux segments de droite de pente $1/V1$ et $1/V2$ (Figure 1a).

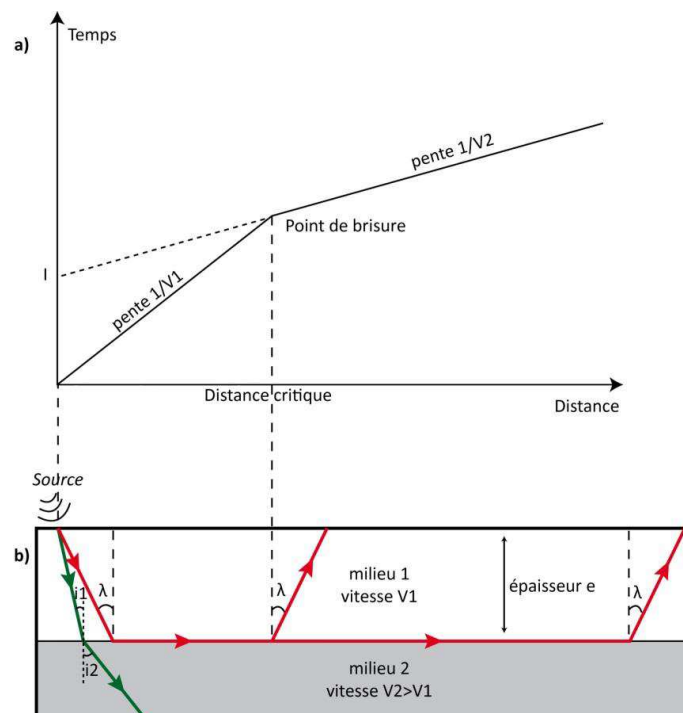


Figure 1: (a) Hodochrones : temps de trajets en fonction de la distance pour les premières arrivées des ondes P (b) Trajet des rais dans le milieu

L'angle d'incidence λ peut-être calculé par :

$$\sin \lambda = \frac{V1}{V2}$$

En mesurant l'intercept I , il est possible de calculer l'épaisseur e de la couche 1 selon la relation :

$$e = \frac{I.V1}{2 \cos \lambda}$$

Cette technique est adaptée lorsque l'environnement d'étude répond aux conditions suivantes : (i) les différentes couches doivent pouvoir être considérées homogènes et isotropes (ii) les interfaces doivent être inclinées de moins de 15° (iii) les vitesses de propagation des ondes dans les différents milieux doivent être croissantes avec la profondeur (Milsom, 2003).

Mise en œuvre de la technique

Pour l'acquisition, les géophones sont disposés à intervalles réguliers le long d'un profil. La réponse de chaque géophone est enregistrée de façon simultanée. On représente ensuite les hodochrones (Figure 1a) : la pente des hodochrones permet de calculer la vitesse de chaque milieu (Hack, 2000) ainsi que l'épaisseur des couches.

Tomographie de sismique réfraction

Les temps de première arrivée des ondes P peuvent également être inversés afin de reconstruire une image 2D de la répartition des vitesses sismiques dans le milieu. La résolution de l'image dépend (i) de l'espacement des géophones, (ii) du nombre de couples source-géophone et (iii) de la longueur d'onde de l'onde P dans le milieu. Il est à noter que l'inversion tend à lisser des contrastes de vitesses dans l'image (Demanet, 2000).

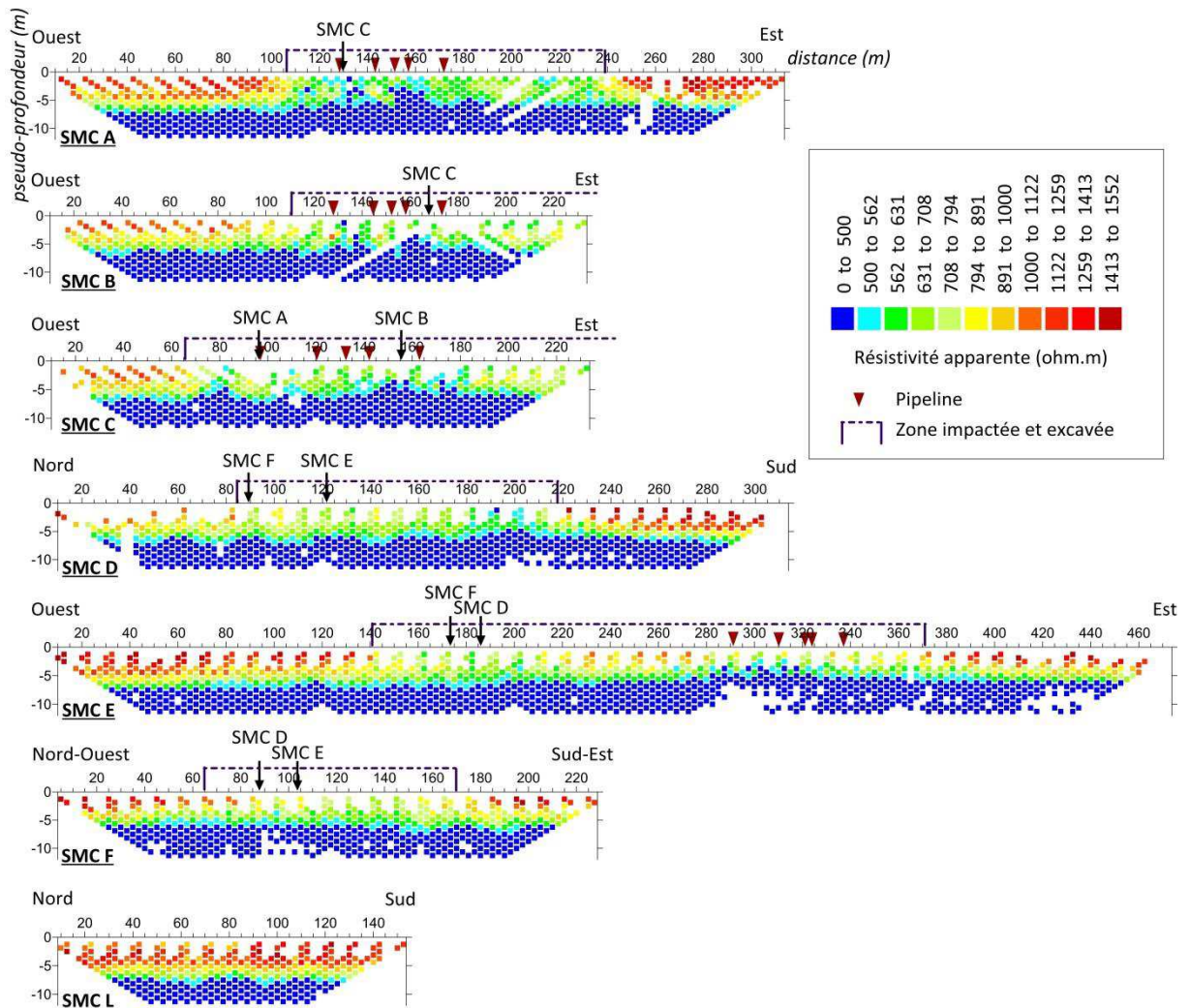
Demanet D. (2000). Tomographies 2D et 3D à partir de mesures géophysiques en surface et en forage. PhD thesis, Université de Liège.

Hack R. (2000). Geophysics for slope stability. *Surveys in geophysics*, **21**, 423–448.

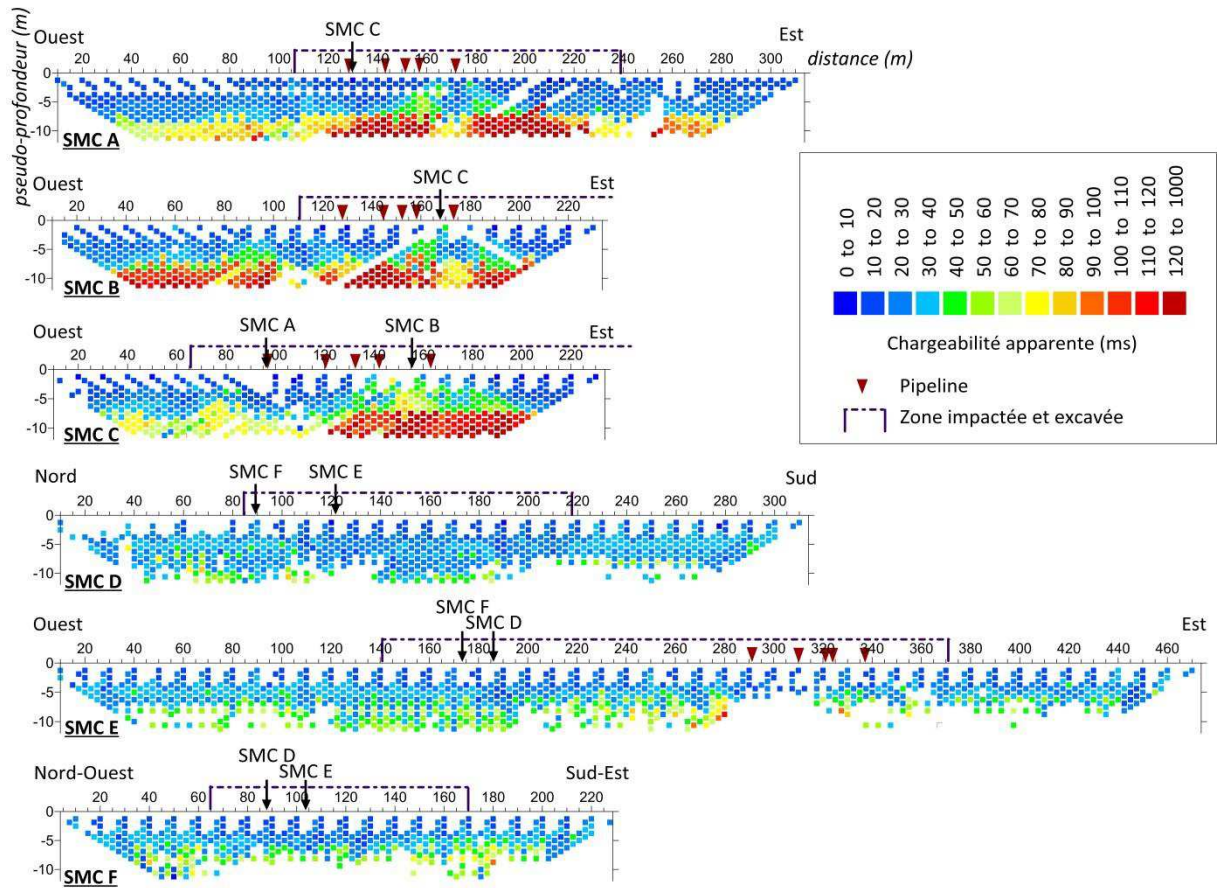
Jeannin M. (2005). Etude des processus d'instabilités des versants rocheux par prospection géophysique. Apport du radar géologique. PhD thesis, Université Joseph Fourier – Grenoble I.

Milsom J. (2003). Field geophysics. Third Edition. Wiley.

Annexe 7 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité des profils SMC A à SMC L. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971).



Annexe 8 : Pseudo-sections de chargeabilité apparente après filtrage des données de résistivité et de chargeabilité des profils SMC A à SMC F. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971).

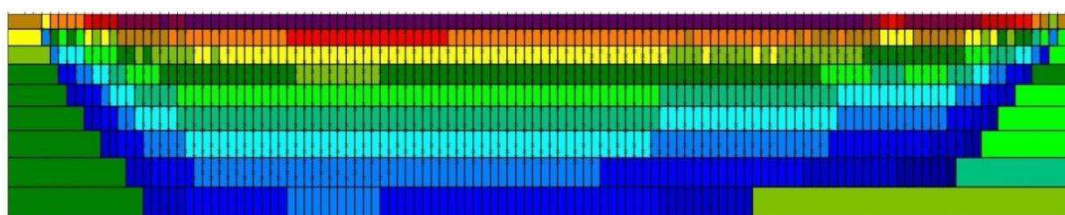


Annexe 9 : Sections de sensibilité des profils SMC A à SMC L.

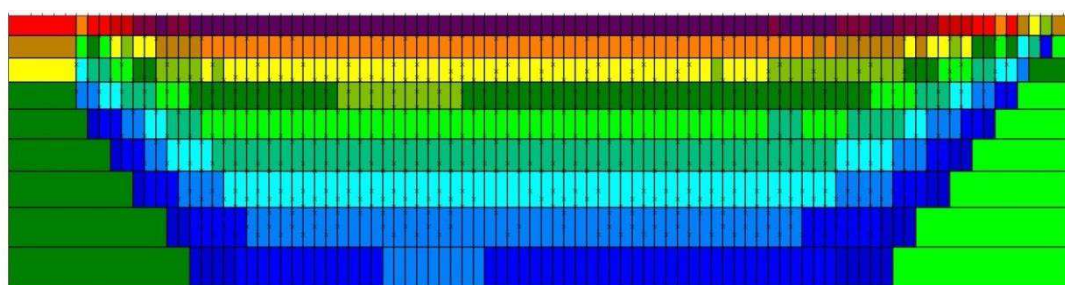
Les pseudo-sections de sensibilité des profils SMC A à SMC F prennent en compte les points après filtrage des données de chargeabilité.

La pseudo-section de sensibilité du profil SMC L prend en compte les points après filtrage des données de résistivité.

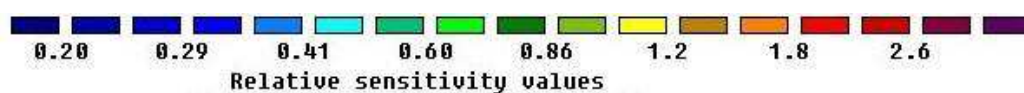
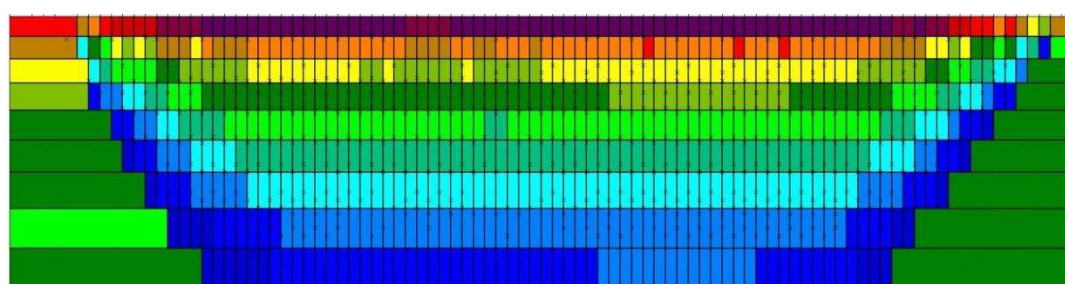
SMC A



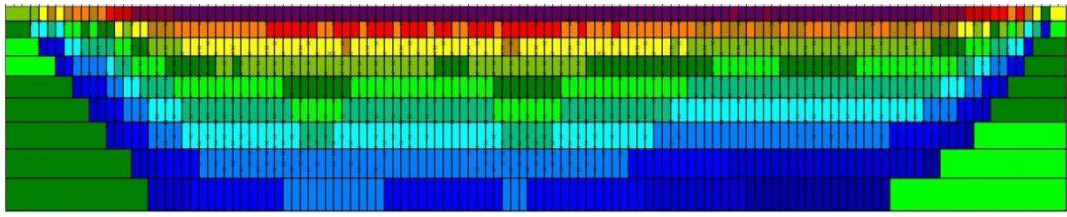
SMC B



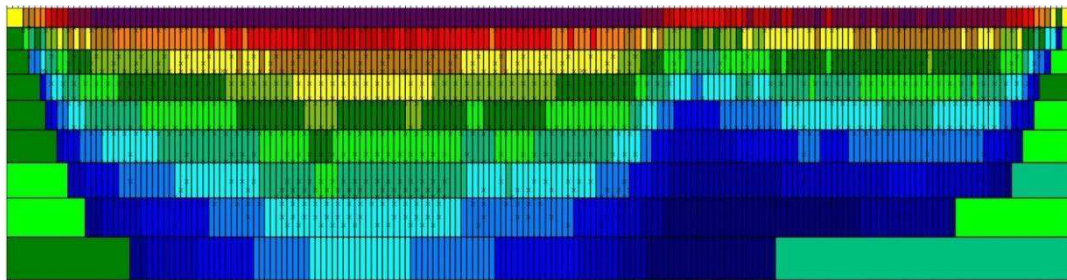
SMC C



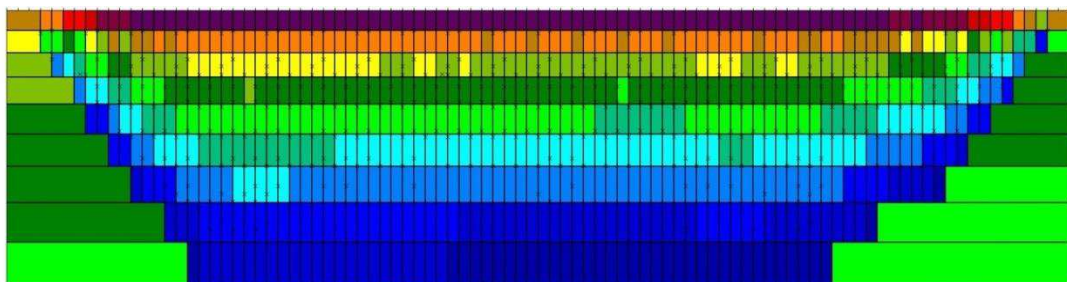
SMC D



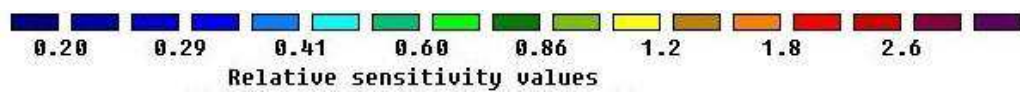
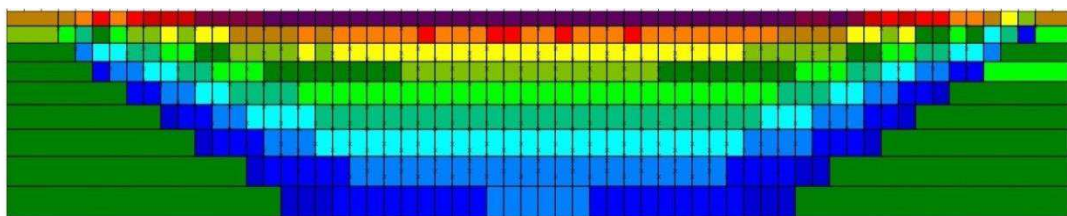
SMC E



SMC F

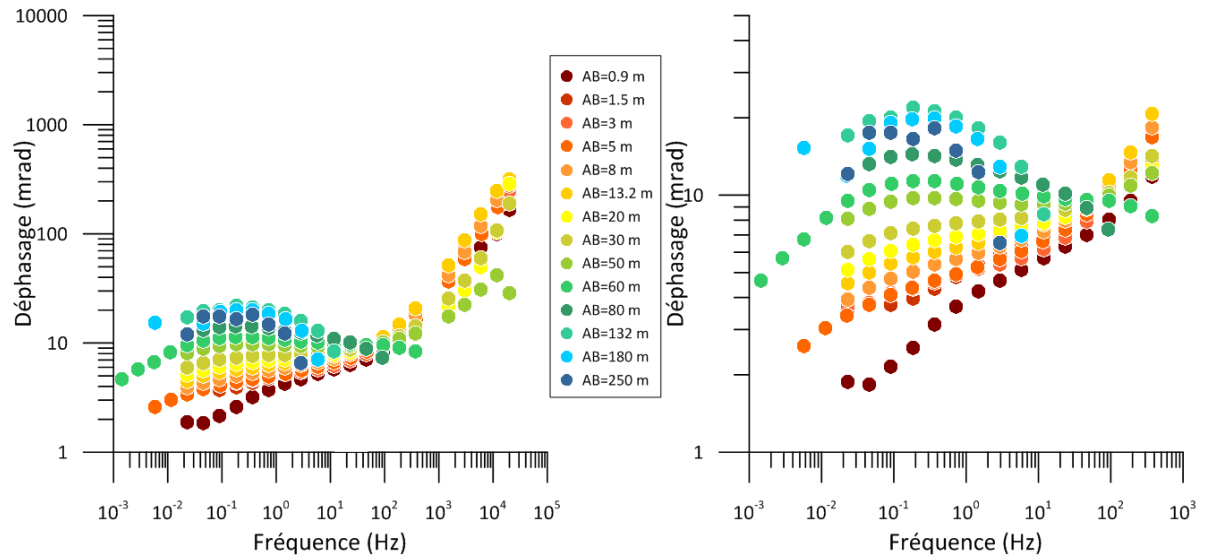


SMC L

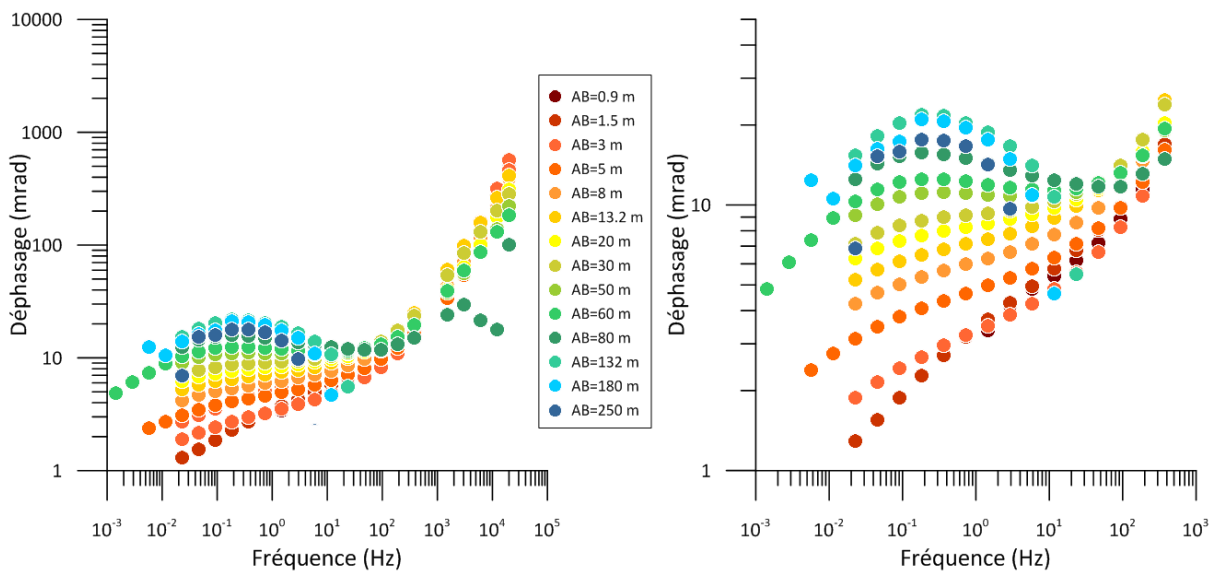


Annexe 10 : Déphasage en fonction de la fréquence pour l'ensemble des quadripôles des sondages PPS3 et PPS4.

Sondage PPS3



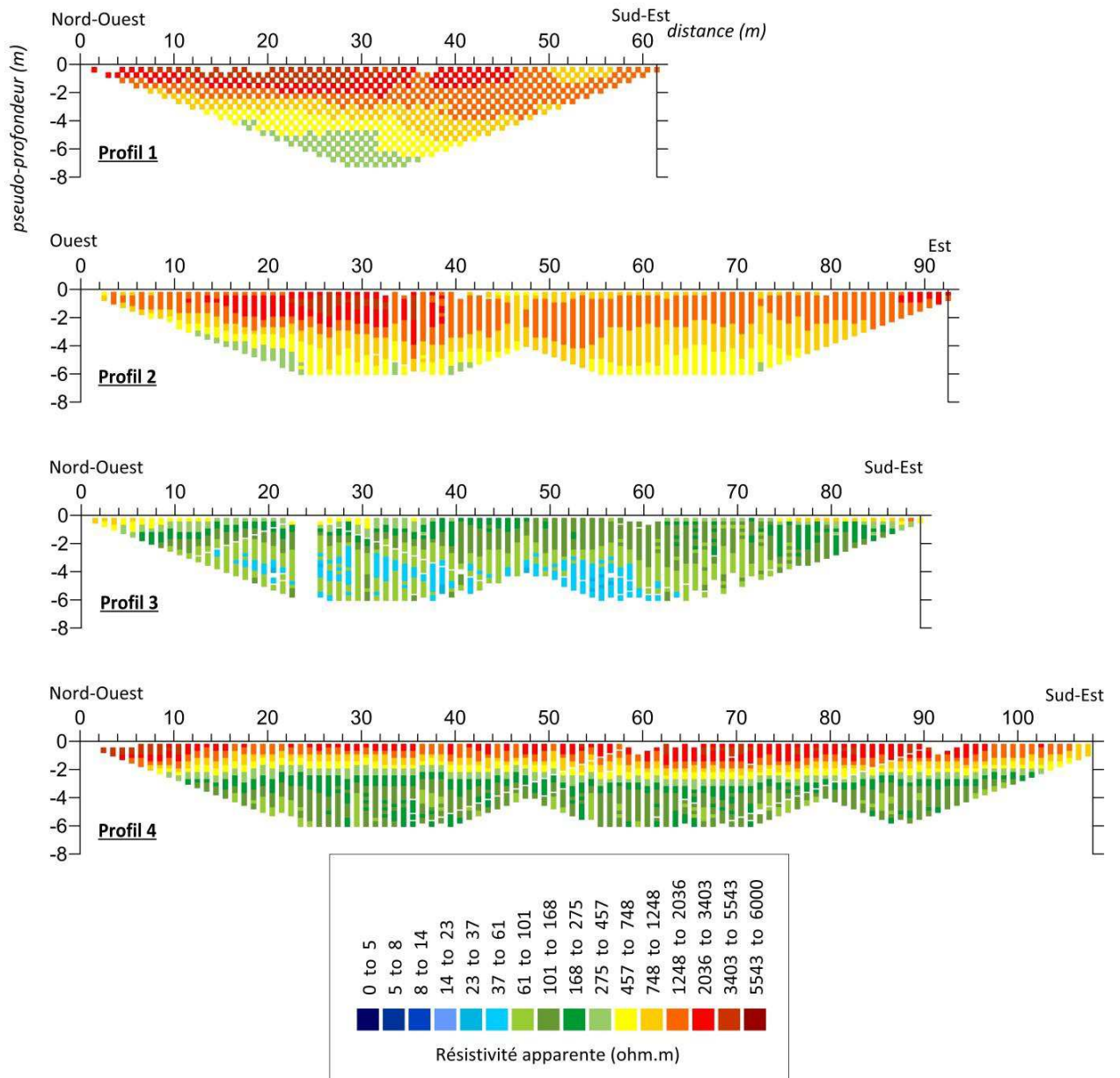
Sondage PPS4



**Annexe 11 : Modèles minimum et maximum de résistivité issus de l'inversion
QWSELN pour les sondages PPS1, PPS2, PPS3 et PPS4.**

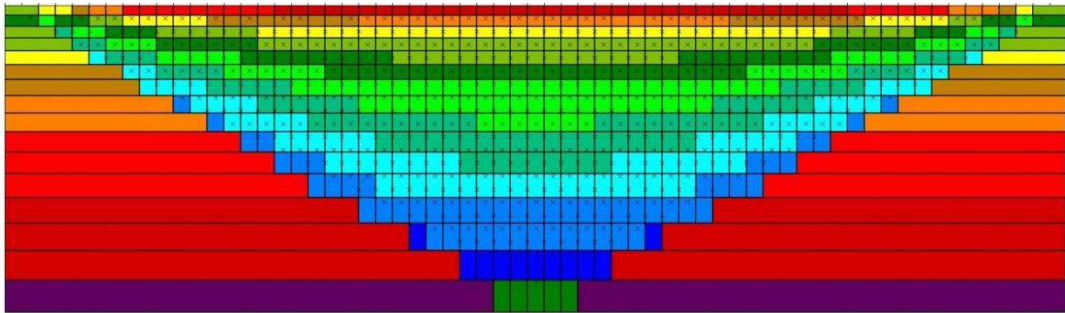
Sondage	Minimum			Maximum		
	Résistivité (ohm.m)	Epaisseur (m)	Profondeur (m)	Résistivité (ohm.m)	Epaisseur (m)	Profondeur (m)
PPS1	103	0.1	/	293	0.2	/
	802	8.1	0.1	1174	11.7	0.2
	98	/	8.2	159	/	11.9
PPS2	1236	3.7	/	1496	4.4	/
	695	8.8	3.7	841	10.6	4.4
	51	/	12.5	68	/	15
PPS3	264	0.5	/	319	0.6	/
	673	11.2	0.5	814	13.5	0.6
	49	/	11.7	59	/	14.1
PPS4	359	0.4	/	477	0.6	/
	1216	7.1	0.4	1472	8.5	0.6
	359	2.9	7.5	637	5.2	9.1
	50	/	10.4	60	/	14.3

Annexe 12 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité des profils 1 à 4. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971).

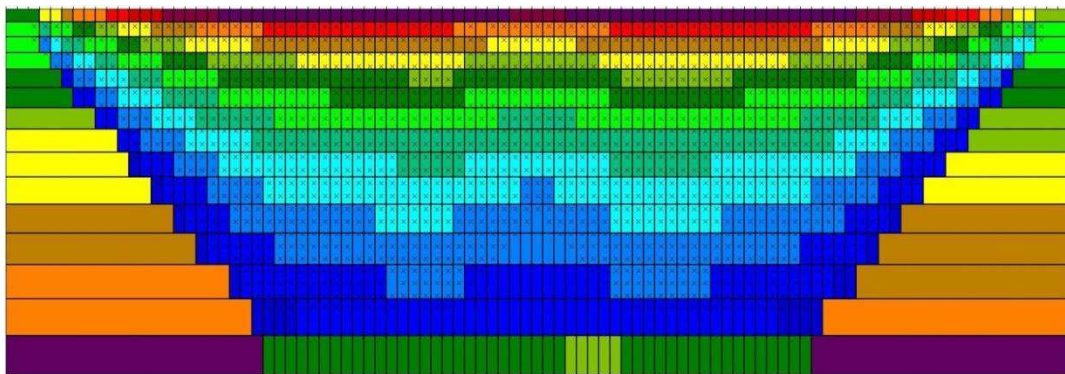


Annexe 13 : Sections de sensibilité des profils 1 à 4.

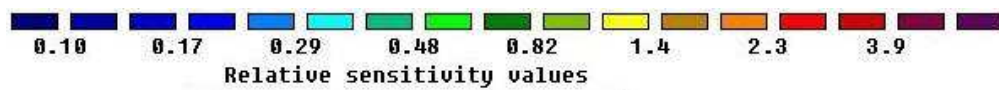
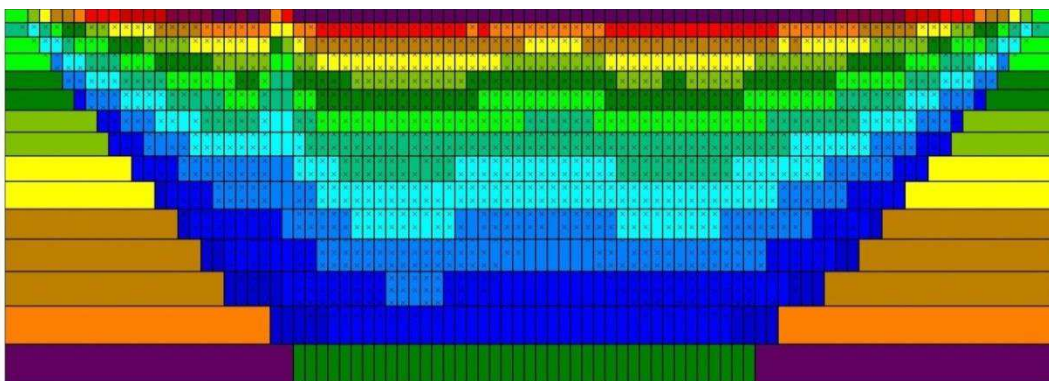
Profil 1



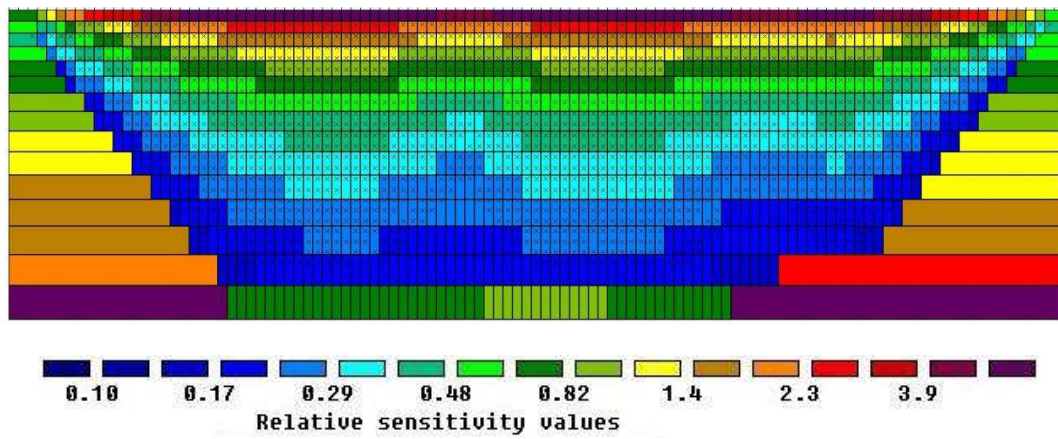
Profil 2



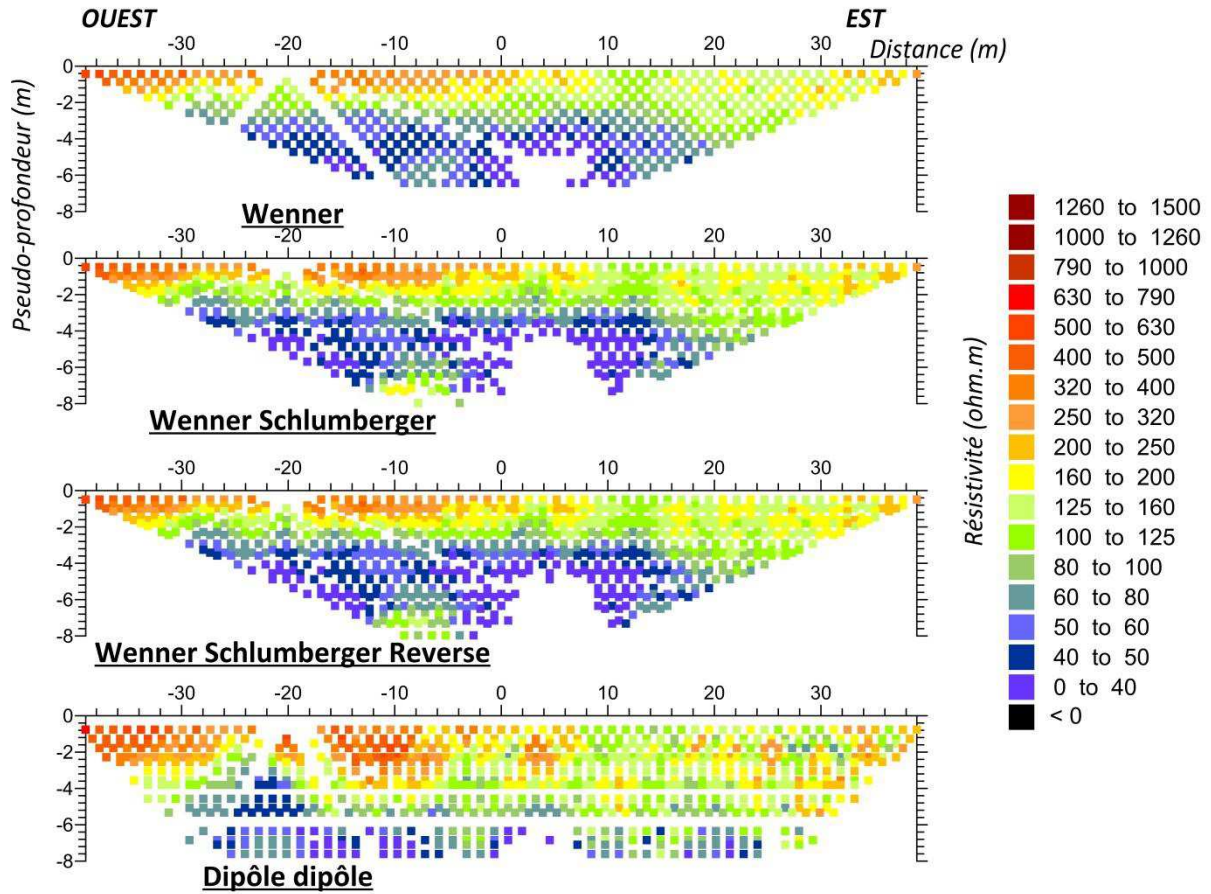
Profil 3



Profil 4



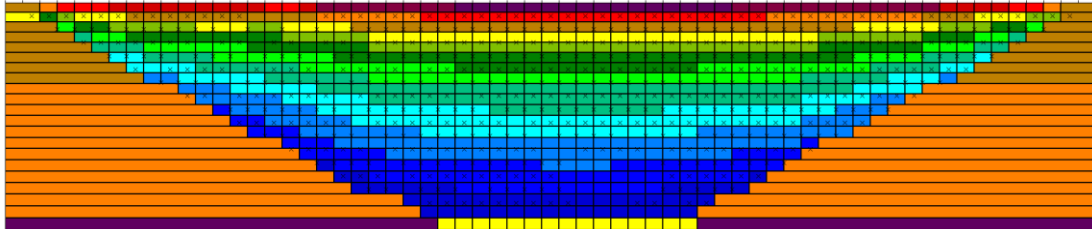
Annexe 14 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité du profil 3 acquis à l'aide des dispositifs Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971).



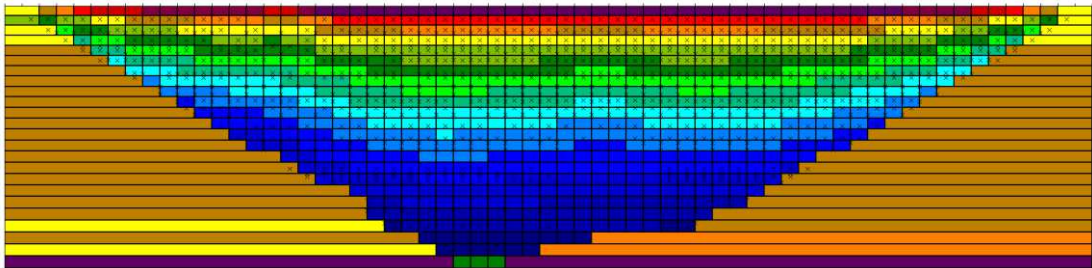
Annexe 15 : Sections de sensibilité du profil 3 acquis à l'aide des dispositifs Wenner, WS, WSR et dipôle-dipôle.

Les pseudo-sections de sensibilité prennent en compte les points après filtrage des données de résistivité.

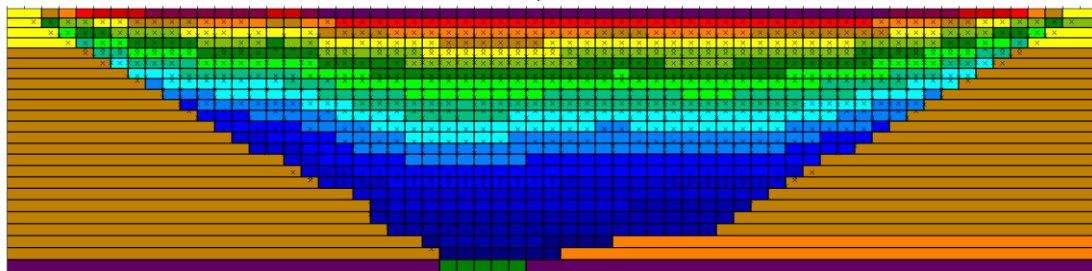
Wenner



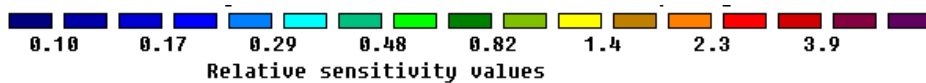
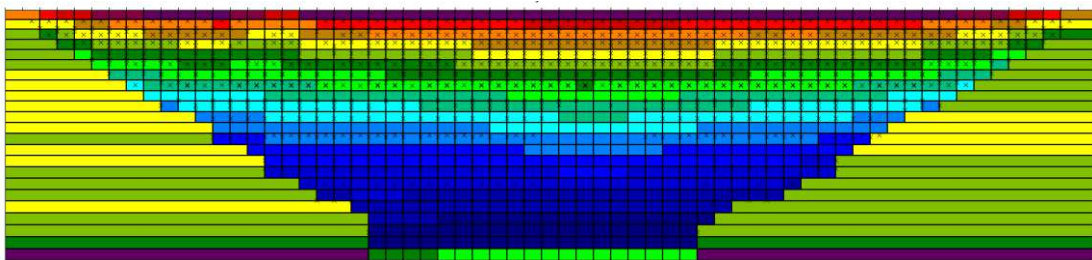
Wenner Schlumberger



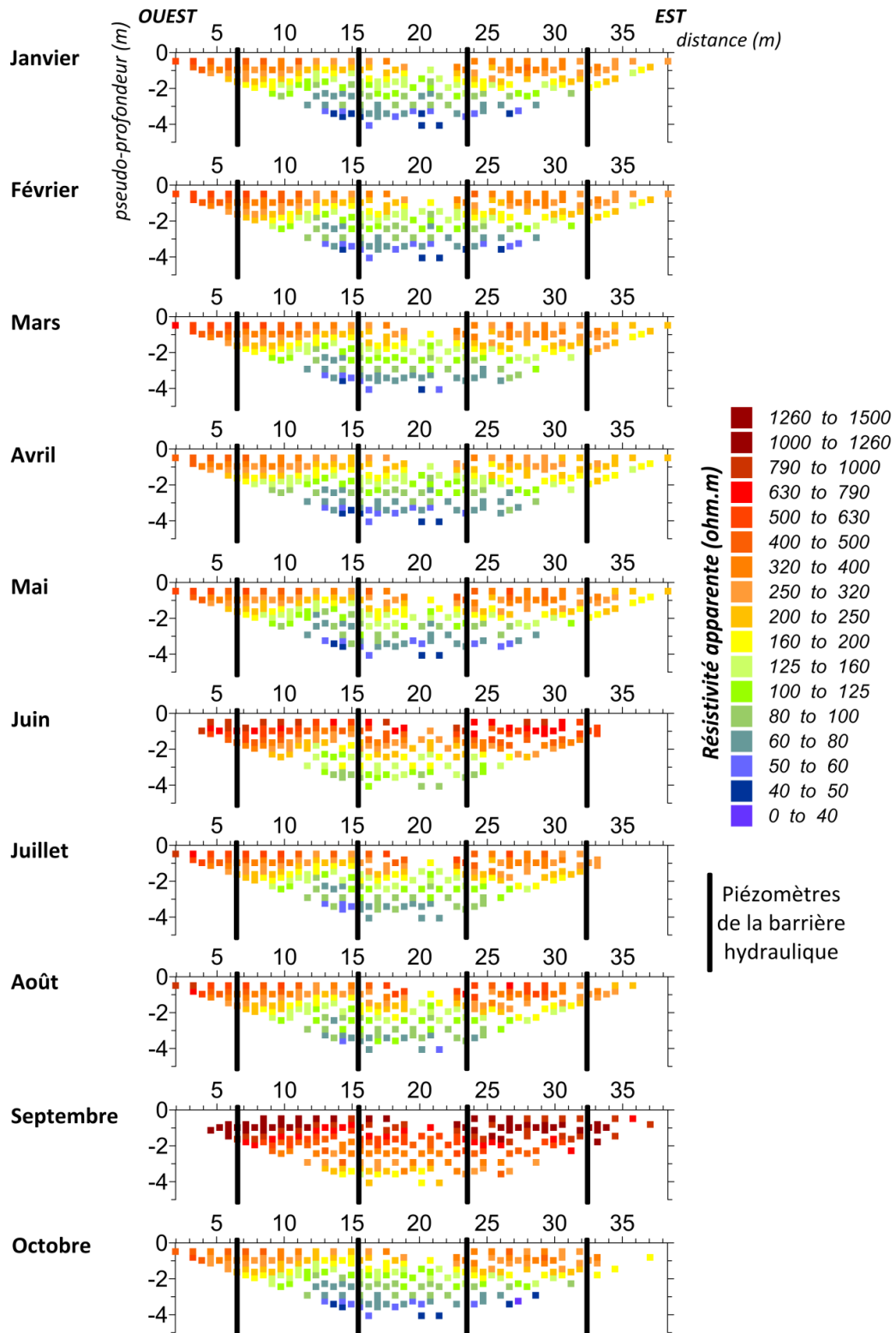
Wenner Schlumberger Reverse



Dipôle dipôle



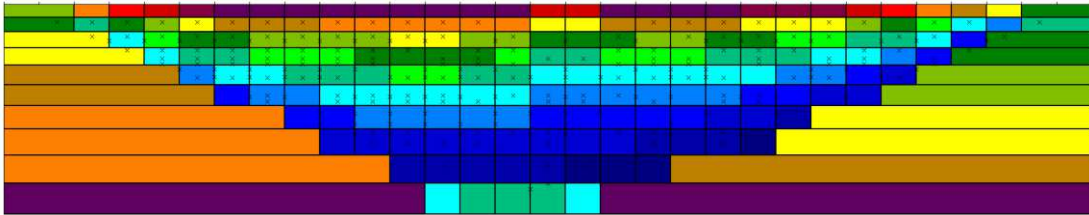
Annexe 16 : Pseudo-sections de résistivité apparente après filtrage des données de résistivité des profils acquis entre les mois de janvier et d'octobre. Les pseudo-profondeurs ont été calculées avec la formule de Roy et Apparao (1971).



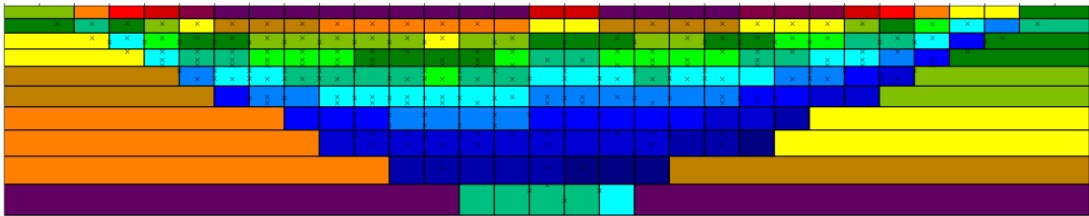
Annexe 17 : Sections de sensibilité des profils acquis entre les mois de janvier et d'octobre.

Les pseudo-sections de sensibilité des profils SMC A à SMC F prennent en compte les points après filtrage des données de résistivité.

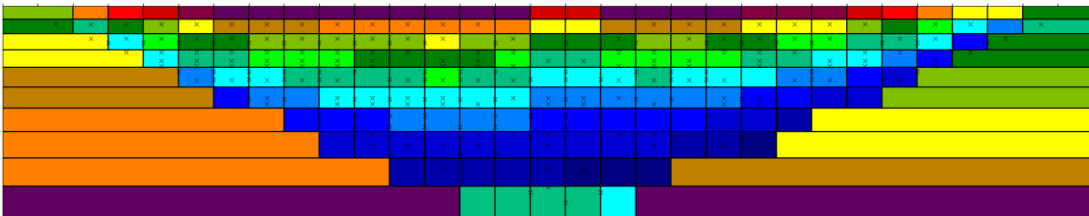
JANVIER



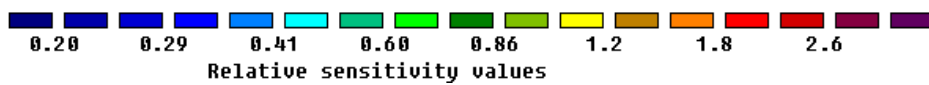
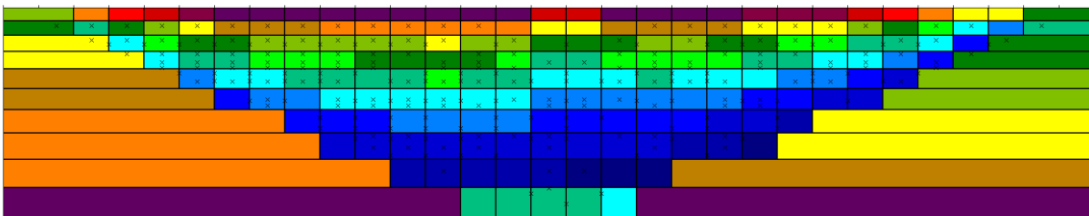
FEVRIER



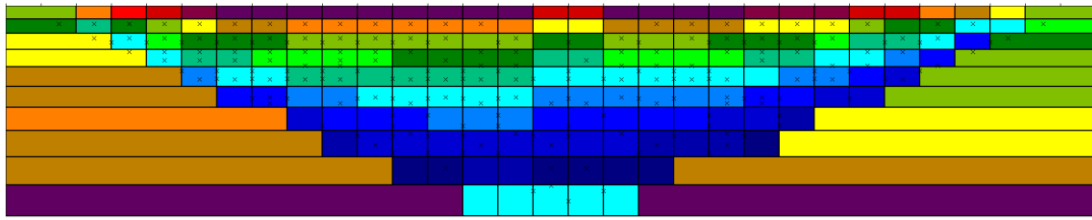
MARS



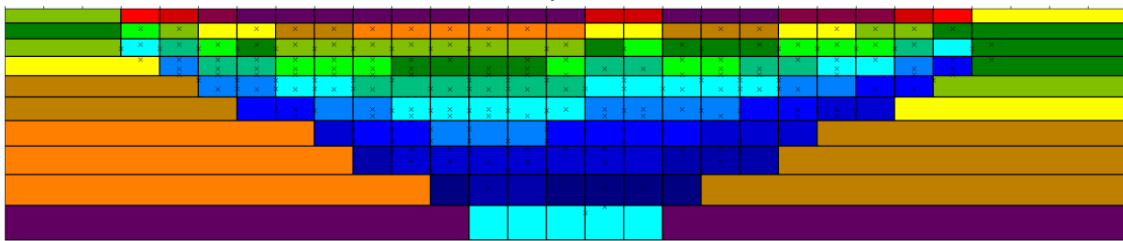
AVRIL



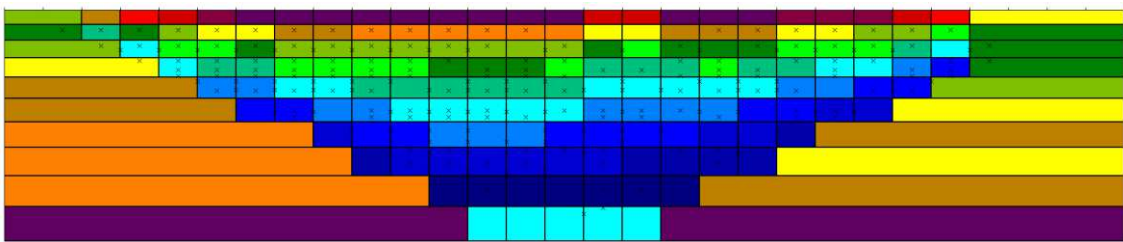
MAI



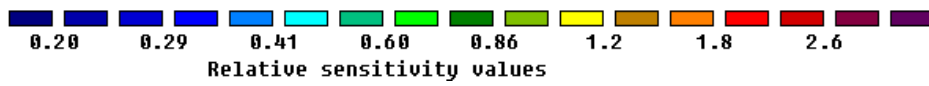
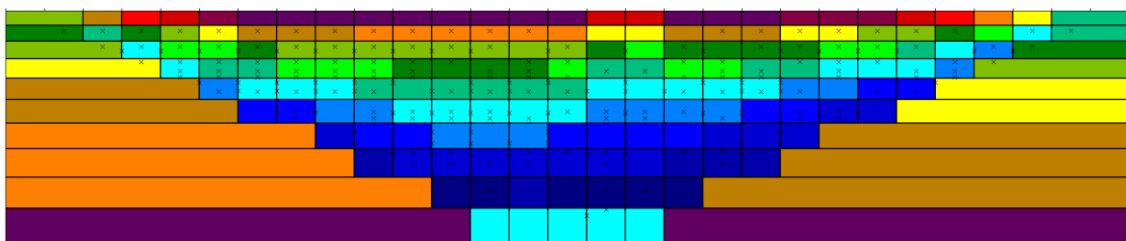
JUIN



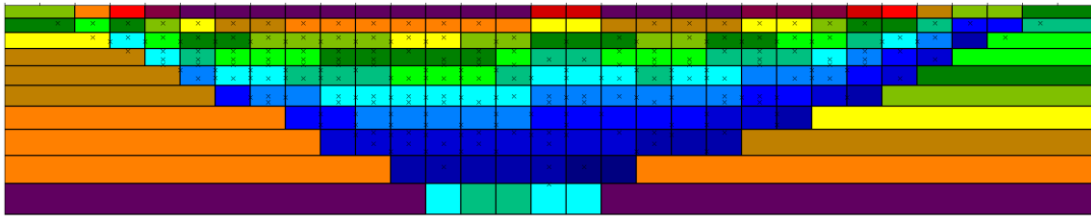
JUILLET



AOUT



SEPTEMBRE



OCTOBRE

