Polarisation provoquée : expérimentation, modélisation et applications géophysiques

Feras Abdul Samad

▶ **To cite this version:**

Feras Abdul Samad. Polarisation provoquée : expérimentation, modélisation et applications géophysiques. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066049 . tel-01591193

HAL Id: tel-01591193
https://theses.hal.science/tel-01591193

Submitted on 21 Sep 2017

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Géophysique appliquée

École doctorale Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement (ED 398)

UMR 7619 METIS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Polarisation Provoquée : expérimentation, modélisation et applications géophysiques

Présentée par

Feras ABDUL SAMAD

Soutenue le 14 mars 2017

devant le jury composé de :

M. André Revil	Directeur de recherche CNRS, Université Savoie Mont-Blanc	Rapporteur
M. Konstantin Titov	Professeur des universités, Université St Pétersbourg	Rapporteur
Mme. Colette Sirieix	Professeur des universités, Université Bordeaux	Examinatrice
M. Philippe d'Arco	Professeur des universités, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Examinateur
M. Philippe Leroy	Chercheur BRGM, Orléans	Examinateur
M. Nicolas Florsch	Professeur des universités, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Directeur de thèse
M. Christian Camerlynck	Maître de conférences, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Co-directeur de thèse
M. Alexis Maineult	Chargé de recherche CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Invité

Dédicace / Dedication

To My brother Giath..

Résumé

Nos travaux de recherche visent à approfondir les connaissances sur les phénomènes de Polarisation Provoquée (PP) en utilisant les approches spectrales et temporelles. En effet, les mécanismes produisant les signaux observés dans le champ d'application de cette méthode d'investigation géophysique sur large gamme de fréquences (entre 1 mHz et 20 kHz) ne sont pas encore complètement identifiés. Deux sujets particuliers ont été plus spécialement abordés dans le cadre de cette thèse.

Premièrement, nous avons cherché à comprendre l'origine du signal observé à haute fréquence (> 1 kHz). Pour cela, nous avons effectué des mesures de la résistivité complexe sur de l'eau ou des électrolytes à différentes conductivités. Différents types d'électrodes de mesure de potentiel ont été testés. Les résultats montrent de manière similaire des écarts par rapport à la réponse attendue à haute fréquence, dépendants du type d'électrode et de la conductivité du milieu. Ils montrent l'importance de prendre en compte l'influence des électrodes de potentiel sur les mesures de Polarisation Provoquée Spectrale (PPS). Avec un modèle basé sur un circuit électrique équivalent, et destiné à représenter la réponse à haute fréquence, nous proposons un mode de correction possible de ces effets.

Deuxièmement, nous avons exploré le mécanisme responsable de la polarisation dans un milieu contenant des particules semi-conductrices. Il est établi que les temps de relaxation des phénomènes de polarisation fournissent des informations directes sur certains paramètres caractérisant la polarisation du milieu. Cependant, cette dépendance du temps de relaxation reste encore à clarifier. Nous avons effectué des mesures expérimentales sur un milieu sableux non-consolidé et saturé contenant différents types de semi-conducteurs. La réponse spectrale de la polarisation a été étudiée en faisant varier la concentration et le type de l'électrolyte, la taille et la teneur des particules semi-conductrices insérées. Ces expérimentations mettent bien en évidence à la fois l'importance de la taille de grain et de la concentration de l'électrolyte porale sur le mécanisme de polarisation, alors que la réponse d'un milieu sableux sans inclusion semi-conductrice ne dépend pas de la concentration de l'électrolyte. Afin de relier les observations des mesures expérimentales à un modèle physique réel, nous avons entrepris une simulation numérique 2D basée sur les équations de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Ces modélisations, par éléments finis, ont été conduites aussi bien dans le domaine temporel que dans le domaine spectral. Les résultats expérimentaux sont conformes à ceux de la simulation numérique et montrent une décroissance comparable du temps de relaxation avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.

Finalement, une campagne géophysique de terrain sur un site paléo-miniers contenant des particules semi-conductrices complète l'approche de laboratoire et constitue une démarche d'«up-scaling». Des mesures de polarisation provoquée dans le domaine temporel permettent de délimiter les zones de scories sur un site archéologique et enfin d'estimer le volume de ces résidus.

Abstract

The research work submitted in this PhD dissertation aims to improve our understanding of the Induced Polarization (IP) phenomena using the time and spectral approaches. In fact, the physical mechanisms responsible for the induced polarization response over the frequency range (from 1 mHz to 20 kHz) are not completely understood. In particular, within the framework of this thesis, two subjects have been addressed.

In the first stage, we tried to understand the origin of the signal observed at high frequency (> 1 kHz). For this purpose, Spectral Induced Polarization (SIP) measurements have been carried out on tap water samples. Four types of measuring electrodes (potential electrodes) were tested. As a result, a phase deviation from the expected response has been observed at high frequency. The resulted deviation in phase appears to be dependent on the electrode type and conductivity. The results showed the importance of taking into account the influence of potential electrodes on SIP measurements. To correct for those effects, a model based on an equivalent electrical circuit, and designed to represent the high frequency response, has been proposed.

In the second stage, the mechanism, responsible for the polarization response, in a mineralized medium containing semi-conductors particles, has been investigated. The relaxation times of the polarization phenomena provide direct information of certain parameters characterizing the medium polarization. However, the dependency of the relaxation time on those parameters is still to be clarified. We carried out experimental measurements on a non-consolidated saturated sand medium containing different types of semiconductors. The spectral response of this medium was studied by varying the concentration and the type of the electrolyte, in addition to the size and content of semi-conductor particles. These experiments show clearly the importance of both the grain size and the concentration of the porous electrolyte on the polarization mechanism. Whereas, the response of a sandy medium without semi-conductor inclusion is not dependent on the concentration of the electrolyte. In order to link the experimental observations to a physical model, we performed a 2D numerical simulation based on Poisson-Nernst-Planck (PNP) equations. The simulation was made by using the finite elements method, and the solution was calculated in time and frequency domains. The experimental results are qualitatively in accordance with numerical simulation. It showed a comparable decrease in the relaxation time when increasing the electrolyte concentration.

In the last stage, field measurements on a paleo-mining site containing semi-conductors particles have been acquired to complete the laboratory approach and constitute an up-scaling approach. Time-domain Induced polarization measurements allowed us to define the zones of slag in the archaeological site and eventually led to estimate the slag volume.

Remerciements

Enfin l'heure des remerciements. Tout d'abord, cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide et le support de nombreuses personnes que j'ai eu la chance de croiser pendant ces quatre années de thèse.

Pour commencer, je tiens à remercier très chaleureusement **Nicolas Florsch**, mon directeur de thèse, pour m'avoir soutenu et orienté dans ce travail de thèse. Je suis reconnaissant pour toute ta gentillesse, ton amitié, ta présence. Merci pour tous les conseils scientifiques précieux. J'adresse également de profonds remerciements à **Christian Camerlynck**, mon-co-directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance et m'avoir aidé scientifiquement et m'avoir encouragé à surmonter les difficultés et les moments de doutes.

Je tiens à remercier **Myriam Schmutz** pour les discutions scientifiques et sa contribution à une partie de ce travail. Je tiens aussi à remercier **Fayçal Rejiba** pour sa gentillesse et ses explications scientifiques. Je souhaite remercier également **Damien Jougnot** pour son amitié et ces conseils scientifiques avisés.

Je voudrais également adresser mes remerciements à mon compatriote **Amin Khalaf**, pour ses conseils scientifiques tous au long de ces années de thèse. Merci aussi à **Benjamin Mary** pour les bons moments partagés lors de ses passages à Paris, et pour les discutions scientifiques et culturelles. Merci aussi à mes collègues (anciens et nouvelles) de bureau, **Sylvain Pasquet** pour son aide à maîtriser Latex et ses encouragements lors de ses passages à Paris, **Marine Dongeard** et **Cécile Finco** pour leur gentillesse, leur humour et pour la relecture de ma thèse et les corrections linguistiques apportées.

Je n'oublie pas non plus les stagiaires qui m'ont secondé efficacement au cours des expérimentations en laboratoire et sur le terrain. Leur motivation n'a jamais faiblie, malgré des conditions parfois difficiles sur le terrain. Merci à **Séréna Delar**, **Manon Cassagnole** et **David Durka**.

Je voudrais aussi remercier le président de mon jury **Philipe D'Arco**, mes rapporteurs **André Revil** et **Konstantin Titov** ainsi que mes examinateurs **Colette Sirieix** et **Philippe Leroy**. Je les remercie beaucoup pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et pour leurs remarques et analyses critiques. Egalement, grands remerciements à **Alexis Maineult** pour son aide au laboratoire et ses explications scientifiques et ses corrections linguistiques.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métis. Je tiens donc à remercier son directeur M. **Jean-Marie Mouchel**, pour sa gentillesse. J'adresse aussi des remerciements chaleureux à l'ensemble des membres de l'équipe de Métis : merci en particulier à **Bénédicte Sabatier** et **Christophe Bonnet** pour leurs aides informatiques, à **Valérie Girard**, **Nadine Bost** et **Jean-robert Gowe** pour leurs aides administratives.

Je tiens aussi à remercier **Hamza Abou Rafea** pour ses encouragements, son aide et pour toutes les discussions constructives dans différentes domaines.

Enfin, je voudrais exprimer ma profonde gratitude à **mes parents** et **mes frères**, qui

m'ont toujours soutenu, et sans qui je ne serai pas là. Enfin, je remercie sincèrement ma femme **Lamis** qui, plus que personne, a été le témoin de mes difficultés, de mes doutes et de mes réussites, et qui, par ses encouragements, son affection et sa patience, a été précieuse tout au long de ce projet. Grands remerciements à celles qui ont supporté mes absences pendant de nombreux week-ends : mes deux filles **Lamar** et **Cham**.

Ce travail a été financé par le ministère de **l'Enseignement Supérieur Syrien**, je voudrais les remercier pour tout ce qu'ils ont fait pour moi malgré ces années très difficiles dans mon pays.

Paris, le 31/03/2017.

Table des matières

Résumé iii

Abstract v

Remerciements vii

Table des matières ix

Introduction générale 1

1 Introduction de la méthode de polarisation provoquée : Etat de l'art 5
- 1.1 Bref historique de la méthode de polarisation provoquée . . . 6
- 1.2 Fondamentaux physiques et chimiques . . . 10
- 1.3 Rappels sur les mesures de résistivité électrique et PP . . . 12
  - 1.3.a Équation du potentiel électrique dans le milieu . . . 12
  - 1.3.b Acquisition de données . . . 12
- 1.4 Les paramètres mesurées en PP . . . 14
  - 1.4.a Mesures dans le domaine temporel . . . 15
  - 1.4.b Mesures dans le domaine spectral . . . 17
- 1.5 L'origine des signaux mesurés en PP . . . 18
  - 1.5.a Polarisation d'électrode . . . 19
  - 1.5.b Polarisation de la double couche électrique . . . 19
  - 1.5.c Polarisation de membrane . . . 20
  - 1.5.d Polarisation d'interface . . . 22
- 1.6 Modèles de représentation des données de polarisation provoquée . . . 23
  - 1.6.a Modèles empiriques . . . 23
  - 1.6.b Modèles semi-empiriques . . . 28
- 1.7 Les applications de la méthode de Polarisation Provoquée . . . 35
  - 1.7.a Application dans le hydrogéologie pour calculer la conductivité hydraulique 35
  - 1.7.b Application aux sciences de l'environnement pour détecter les zones polluées 37
  - 1.7.c Application dans l'archéologie . . . 38
- 1.8 Conclusion . . . 40

2 Mesures expérimentales selon différents types d'électrodes 41
- 2.1 Introduction à l'article . . . 42
- 2.2 Article . . . 43
- 2.3 Conclusion de l'article et perspective . . . 58

3 Le signal PP sur un milieu contenant des particules semi-conductrices 59
3.1 Introduction à l'article 61
3.2 Article 63
3.3 Conclusion de l'article 88
3.4 Modélisation dans le domaine fréquentiel 89
3.4.a Méthodologie de solution en domaine fréquentiel 89
3.4.b Calcul de l'intensité du courant électrique : 91
3.5 Erreur d'interpolation sur le maillage 92
3.6 Validation du calcul : comparaison avec des données expérimentales 93
3.7 Résultats des modélisation dans le domaine fréquentiel 95
3.8 Conclusions 98

4 Applications de prospection géophysique sur un site archéologique 101
4.1 Introduction du site 101
4.2 Article : application de PP en archéologique 103
4.3 Conclusion 117

5 Conclusions et perspectives 121

Bibliographie 125

Liste des figures 137

Liste des tableaux 143

Introduction générale

En géophysique, les méthodes électriques concernent la mesure des propriétés électriques du sous-sol. La méthode de Polarisation Provoquée (PP) constitue une extension de la méthode électrique en courant continu. La méthode de la résistivité électrique classique (ERT : *Electrical Resistivity Tomography* en anglais) cible la conductivité électrique du milieu (transport de charges), tandis que la méthode de Polarisation Provoquée est concernée par la polarisation du milieu (séparation et réorientation de charges). Cette dernière propriété (la polarisation du milieu) est observée à partir de la dispersion, en fonction de la fréquence, de la résistivité complexe ou de la conductivité complexe des matériaux contenant deux types de conductions (électronique et ionique). Dans le domaine temporel cette dispersion se manifeste par une tension secondaire transitoire dans les matériaux polarisables après l'interruption d'un courant continu injecté durant quelques fractions de secondes à plusieurs secondes.

Les mesures de PP peuvent être réalisées dans le domaine temporel ainsi que dans le domaine fréquentiel (spectral). Cependant, les mesures sur le terrain sont majoritairement acquises dans le domaine temporel (plus rapide à mettre en œuvre et évitant en grande partie les problèmes de couplage électromagnétique). Dans ce domaine, on mesure la chargeabilité apparente en plus de la résistivité apparente du milieu. Au contraire, les mesures en laboratoire sont acquises dans le domaine fréquentiel, où l'on mesure l'amplitude de la résistivité et le déphasage entre la tension mesurée et le courant injecté, afin de caractériser la résistivité complexe de milieu.

Le développement dans le domaine fréquentiel a été intense dans les laboratoires (Vanhala et Soininen, 1995 ; Slater et Lesmes, 2002b ; Ghorbani *et al.*, 2009b ; Revil et Florsch, 2010) et a conduit à l'existence de plusieurs modèles de relaxation (ex. modèle Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson ou à phase-constante) qui représentent, empiriquement le plus souvent, les différents phénomènes de Polarisation Provoquée.

Par contre, le développement dans le domaine temporel a été moindre et les études sont limitées aux applications de la méthode à certaines cibles (par exemple environnementales pour détecter les zones polluées (Gazoty *et al.*, 2012), ou sur les sites archéologiques (Florsch *et al.*, 2012) ainsi que dans l'exploration minière (Luo et Zhang, 1998)). Les données de PP dans ce domaine sont toujours modélisées en utilisant la chargeabilité totale calculée selon la définition de Seigel (1959).

Malgré les développements apportés sur la méthode de PP dans le domaine fréquentiel,

les mécanismes physiques responsables de la réponse observée sur toute la gamme de fréquence (< 45 kHz) sont toujours en attente d'une meilleure compréhension. Par exemple, le signal à haute fréquence (> 1 kHz) est utilisé pour la détection de transferts de CO_2 dans les sols (Kremer *et al.*, 2016), ce signal est généralement attribué à la polarisation de Maxwell-Wagner (Leroy *et al.*, 2008 ; Vaudelet *et al.*, 2011a). Ainsi, une analyse de l'origine de ce signal a constitué le premier objectif de cette recherche.

En outre, la réponse d'un milieu contenant des particules semi-conductrices ne s'accorde pas avec l'interprétation traditionnelle de ces mesures. Cette interprétation traditionnelle est basée sur la relation entre le temps de relaxation (extrait à partir les mesures de PP), la taille des grains et le coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte. Dans ce contexte deux hypothèses ont été proposées pour décrire la réponse observée : l'une est présentée par Wong (1979), qui a attribué la réponse : 1) à l'oxydation à l'interface métal-électrolyte (courant faradique), 2) au déplacement des charges dans la solution électrolytique jusqu'à l'interface métal-électrolyte à l'extérieur de grain métallique, ce qui produit une accumulation des charges (pendant l'injection du courant) ; l'autre est présentée par Revil *et al.* (2015c,a), qui ont attribué la réponse à la diffusion et accumulation des charges (électrons et trous) à l'intérieur des grains semi-conducteur (en l'absence d'oxydation). Pour ce qui nous concerne, une étude expérimentale de la réponse de tels milieux ainsi qu'une simulation fondée sur un modèle physique de transfert des charges a été réalisée dans notre cadre de recherche.

Ce mémoire de thèse se structure en quatre chapitres autour de ces objectifs.

- Le premier chapitre présente l'état de l'art sur la méthode de Polarisation Provoquée. Nous présentons en détails les principes physiques sur lesquels la méthode s'est développée, puis les principes de mesures (temporel et fréquentiel) ainsi que les paramètres mesurés en PP. Ensuite, les origines des signaux mesurés en PP ont été détaillées. Enfin, nous présentons les modèles (empiriques et semi-empiriques) utilisés pour interpréter les données PP, avec des exemples d'application de PP dans différents domaines d'investigation.

- Le deuxième chapitre évoque le problème de l'origine du signal à haute fréquence (> 1kHz). Dans cette partie, des mesures expérimentales de PPS sur l'eau du robinet ont été acquises avec différentes types d'électrodes de mesures (électrodes de potentiel). Quatre types d'électrodes (polarisables et non-polarisables) ont été testés dans cette expérience. Ces mesures ont montré la dépendance de ce signal à haute fréquence aux électrodes de mesures et à la conductivité du milieu. Cet effet défavorable lié aux électrodes de mesures a été modélisé dans un circuit électrique équivalent par un condensateur connecté en parallèle avec le circuit équivalent de la réponse du milieu.

- Le troisième chapitre de ce manuscrit aborde la question de l'origine du signal dans un milieu contenant des semi-conducteurs. Nous avons effectué des séries d'expériences en laboratoire sur un milieu sableux non-consolidé saturé contenant différentes types de semi-conducteurs. La réponse spectrale de ce mélange a été étudiée, en faisant varier la salinité, le type d'électrolyte, la taille de grain du semi-conducteur et la teneur en semi-conducteurs. Puis, une modélisation numérique basée sur le modèle physique de Poisson-Nernst-Planck (PNP) a été réalisée. Ce modèle numérique en 2D a été implémenté en utilisant la méthode des éléments finis. Deux approches de calcul temporel et fréquentiel ont été investiguées.

- Le quatrième chapitre présente une application de la méthode de PP sur le terrain. Une campagne des mesures de Polarisation Provoquée Temporelle (PPT) et d'ERT sur un site paléo-minier contenant des particules semi-conductrices a été réalisée. En utilisant les sections de la chargeabilité, les zones de scories ont pu être délimitées sur le site malgré la topographie complexe. Puis, le volume des scories sur le site est estimé.

Chapitre 1

Introduction de la méthode de polarisation provoquée : Etat de l'art

Sommaire

1.1 Bref historique de la méthode de polarisation provoquée 6
1.2 Fondamentaux physiques et chimiques 10
1.3 Rappels sur les mesures de résistivité électrique et PP 12
1.3.a Équation du potentiel électrique dans le milieu 12
1.3.b Acquisition de données 12
1.4 Les paramètres mesurées en PP 14
1.4.a Mesures dans le domaine temporel 15
1.4.b Mesures dans le domaine spectral 17
1.5 L'origine des signaux mesurés en PP 18
1.5.a Polarisation d'électrode 19
1.5.b Polarisation de la double couche électrique 19
1.5.c Polarisation de membrane 20
1.5.d Polarisation d'interface 22
1.6 Modèles de représentation des données de polarisation provoquée 23
1.6.a Modèles empiriques 23
1.6.b Modèles semi-empiriques 28
1.7 Les applications de la méthode de Polarisation Provoquée 35
1.7.a Application dans le hydrogéologie pour calculer la conductivité hydraulique 35
1.7.b Application aux sciences de l'environnement pour détecter les zones polluées 37
1.7.c Application dans l'archéologie 38
1.8 Conclusion 40

Dans ce chapitre nous présentons un bref historique de la méthode de Polarisation Provoquée, puis les concepts physiques de la méthode ainsi que les principes des méthodes électriques en général. Puis nous détaillerons les différentes origines du signal mesuré en PP (les sources du signal). Par la suite nous introduisons les modèles de relaxation utilisés pour modéliser et interpréter les données de Polarisation Provoquée Spectrale (PPS) et nous finissons par présenter quelques exemples des applications de la PP dans différents domaines.

1.1 Bref historique de la méthode de polarisation provoquée

Le phénomène de polarisation provoquée a été constaté et décrit par Conrad Schlumberger vers 1913 (Seigel, 1959 ; Seigel *et al.*, 2007 ; Kemna *et al.*, 2012). Il a constaté que la différence de potentiel, mesurée entre deux électrodes, ne revenait pas toujours instantanément à zéro lors de la coupure d'un courant électrique initialement appliqué. Le potentiel décroissait progressivement vers zéro pendant un certain temps. Schlumberger a publié une monographie en 1920 (re-éditée à l'identique en 1930 (Schlumberger, 1930)) sur les méthodes de prospection électrique, dans laquelle il associe, dans un court chapitre, le phénomène de décroissance lente à une polarisation du sous-sol. Il a également signalé qu'il avait trouvé de longues décroissances similaires dans les roches non minéralisées. En 1929, il a utilisé la polarisation provoquée en recherche pétrolière en puits en URSS. Enfin, il a présenté ces données de PP comme un rapport entre le signal mesuré après la coupure de courant électrique V_s (potentiel secondaire) et le potentiel premier V_p établi après un long temps d'injection de courant continu. Seigel (1959) a proposé une formulation mathématique de la réponse d'un milieu de différentes résistivités et chargeabilités. Dans cette étude, il a introduit le paramètre "m" de la chargeabilité du milieu qui fut pendant de nombreuses années le paramètre quantitatif principal issu de l'interprétation des données de polarisation provoquée temporelle.

Jusqu'aux années 50, toutes les mesures PP du sous-sol étaient exclusivement observées et mesurées dans le domaine temporel. En 1950, lors de mesures expérimentales en laboratoire, Collett et Seigel ont trouvé que la résistivité d'un échantillon de sulfure diminue significativement en augmentant la fréquence du courant alternatif utilisé dans cette expérience (Seigel *et al.*, 2007). La méthode en domaine fréquentiel a ensuite été généralisée par Wait (1959). Certains essais sur le terrain dans le domaine fréquentiel ont été réalisés en 1950-1951, mais cette recherche a été abandonnée en faveur du domaine temporel, car à cette époque les instruments de mesure n'étaient pas suffisamment performants (problème de sensibilité notamment) (Ghorbani, 2007 ; Okay, 2011).

A partir des années 1950, des études sur l'origine physique des phénomènes observés ont débuté. Bleil (1953) a réalisé des études en laboratoire sur différents types de minéraux métalliques et du graphite pour expliquer l'origine du signal observé sur les sites miniers. Ces travaux ont montré qu'un potentiel de polarisation peut être mesuré à la surface d'un objet métallique ou lorsque des particules métalliques disséminées sont plongées dans un électrolyte. Il en a déduit que la meilleure application de la méthode concernait la prospection de minerais. Dans ces explications il a présenté l'origine de PP comme la suivante : au niveau de la surface

électrolyte-particule métallique, il y a un changement dans le mode de conduction du courant (ionique vers électronique), donc les ions sont bloqués à la surface de la particule métallique, ce qui provoque une accumulation de charges électriques à l'interface ; celles-ci se relaxent lorsque le courant est arrêté. Dans ces mesures Bleil a utilisé des électrodes non-polarisables de type Ag/AgCl (Bleil, 1953).

Pendant les années 50, les travaux de Madden et ses collègues sont remarquables. Madden a développé la configuration de dipôle-dipôle pour le profilage et la pratique de la présentation des résultats de profil en 2D sous forme de pseudo-sections à la fois pour la résistivité et la réponse PP (Seigel *et al.*, 2007). Cette dernière a été représentée à la fois par le pourcentage d'effet de fréquence (PFE : *Percent Frequency Effect*) et par le facteur métal (MF : *Metal Factor*) qui est la différence entre les conductivités prises à deux fréquences choisies, affectée d'un coefficient. Pour ces définitions et d'autres de grandeurs exploitées en PP, on peut se référer à (Telford *et al.*, 1990). Entre 1956 et 1959, Madden et Marshall ont mené une série d'expérimentations en laboratoire combinées à des études théoriques sur la nature du signal PP observé dans des milieux ne possédant pas de particule métallique. Marshall et Madden (1959) proposent les premiers modèles sur les deux origines de la polarisation provoquée : la polarisation d'électrode et la polarisation de membrane : dans ces deux cas, le mécanisme de polarisation est lié à la diffusion des ions, et, par conséquent, ils ont conclu qu'il est difficile de distinguer entre ces deux types de polarisation. Par la suite Madden et Cantwell (1967) introduisent la notion d'impédance de Warburg afin de décrire quantitativement le phénomène PP par des circuits électriques équivalents. Vaquier *et al.* (1957) ont appliqué la méthode PP pour la recherche d'eaux souterraines. Après ces projets de recherche dans les années 1950, la méthode PP s'est répandue essentiellement pour l'exploration de minéralisations de sulfures en Amérique du Nord. Pendant ces années, les auteurs s'intéressaient pas à l'angle de phase qu'à la variation fréquentielle de l'amplitude de la résistivité (effet fréquentiel, FE).

A partir des années 1960, les recherches de PP sont focalisées sur la réponse spectrale (amplitude et phase) : c'est la résistivité complexe. Des modèles semi-empiriques qui relient les observations de polarisation provoquée spectrale (PPS) avec des propriétés pétrophysiques du milieu voient le jour avec le travail de Schwarz (1962) sur les colloïdes. Ce travail a permis de relier le temps de relaxation à la taille des particules et au coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte.

Pendant les années 1970-80, il y a eu des avancées dans l'instrumentation et dans l'interprétation des données de polarisation provoquée temporelle et fréquentielle (Zonge *et al.*, 1972 ; Van Voorhis *et al.*, 1973 ; Zonge et Hughes, 1980). Van Voorhis *et al.* (1973) ont souligné

l'importance de réaliser les mesures fréquentielles sur une large gamme de fréquences pour bien mettre en évidence la variation en phase. Toutefois, la mise en œuvre de la résistivité complexe a toujours été difficile à cause du couplage électromagnétique observé à hautes fréquences. La question de couplage électromagnétique a été abordée par plusieurs chercheurs. D'abord Pelton *et al.* (1978) ont présenté un modèle de relaxation de la résistivité complexe à partir du modèle Cole-Cole (Cole et Cole, 1941), qui est en principe un modèle de dispersion de permittivité diélectrique, et ils ont proposé une méthode pour enlever les couplages électromagnétiques. Puis, Wong (1979) a présenté un modèle électrochimique pour décrire la polarisation mesurée en présence de particules métalliques.

Pendant les années 80, la méthode PPS a été de plus en plus utilisée pour la prospection pétrolière et les applications environnementales. En ce qui concerne l'industrie pétrolière, la technique PP a été utilisée pour détecter les anomalies géochimiques créées par la présence d'hydrocarbures en profondeur. L'hypothèse est que les anomalies de PP mesurées au-dessus des réservoirs de pétrole sont liées aux disséminations de pyrite à grain fin provenant des hydrocarbures qui se sont infiltrés à partir du réservoir (Bussian, 1983 ; Vinegar et Waxman, 1984 ; De Lima et Sharma, 1992). En ce qui concerne les applications environnementales, Klein et Sill (1982) ont étudié l'effet de la taille des grains, de la conductivité de l'électrolyte et de la teneur en argile sur le spectre des échantillons artificiels composés d'argile, de perles de verre et d'eau. Ils ont découvert que le temps de relaxation est lié à la taille des grains de verre : c'est le même résultat que celui trouvé par Schwarz (1962).

Pendant les années 1990, les applications environnementales en PPS se sont étendues avec l'apparition de nouveaux instruments de haute précision. Vanhala et Soininen (1995) ont abordé la question de la fiabilité des mesures et l'impact des électrodes sur la réponse spectrale de milieu : ils ont présenté un système de mesures fiables sur une large gamme de fréquence. Vanhala (1997) a mesuré la résistivité complexe en laboratoire et *in situ* afin de délimiter les zones contaminées. La méthode connaît un renouveau pour la caractérisation de paramètres hydrogéologiques du sous-sol. Borner *et al.* (1996) a utilisé les mesures de résistivité complexe pour déterminer la conductivité hydraulique du sous-sol.

Depuis les années 2000, les applications en PPS pour l'hydrogéologie ont connu un essor grâce aux nombreuses études en laboratoire, qui se focalisent particulièrement sur les relations entre la réponse PPS et les propriétés hydrauliques et structurales du milieu (e.g., Slater et Lesmes, 2002a ; Scott et Barker, 2003 ; Binley *et al.*, 2005 ; Titov *et al.*, 2010 ; Revil et Florsch, 2010 ; Koch *et al.*, 2011 ; Joseph *et al.*, 2015).

En général, l'importance de la méthode de polarisation provoquée comme une méthode

prometteuse pour identifier des paramètres texturaux et structuraux des milieux a augmenté au fil des années. De nombreuses études ont été consacrées à l'étude de la dépendance du signal PP avec d'autres paramètres physico-chimiques tels que la composition chimique du fluide poral (Lesmes et Frye, 2001 ; Revil et Skold, 2011 ; Vaudelet *et al.*, 2011a ; Weller *et al.*, 2011 ; Weller et Slater, 2012), la saturation en eau du milieu (Ulrich et Slater, 2004 ; Cosenza *et al.*, 2007 ; Ghorbani *et al.*, 2009b), la température (Binley *et al.*, 2010) et l'influence des activité micro-biologiques (Abdel Aal *et al.*, 2010).

Plus récemment, la PP a été développée pour l'étude de troncs d'arbres par (Martin, 2010 ; Zanetti *et al.*, 2010) ou encore pour la détection de systèmes racinaires autour d'un ouvrage hydraulique en remblai (Mary, 2016). Cependant, *in situ*, cette approche reste un véritable challenge et jusqu'à présent, les études menées en laboratoire cherchent à caractériser les facteurs et les processus qui causent l'effet de polarisation à l'échelle microscopique du bois afin d'identifier des signatures caractéristiques qui permettront de les discriminer par de telles méthodes non-invasives.

1.2 Fondamentaux physiques et chimiques

Les géomatériaux sont à la fois conducteurs et diélectriques. Par conséquent, les phénomènes électriques (électrostatiques) dans le sous-sol en présence de champ électrique externe peuvent être :

1. Conduction : déplacement de charges (électrons et/ou ions) ;
2. Polarisation : séparation de charges immobiles.

Les différentes propriétés électriques sont ici introduites d'après Chelidze et Gueguen (1999).

L'application d'une tension $V = V_0 \exp(iwt)$ (w la fréquence angulaire (en rad/s)) entre deux points du milieu va créer une circulation d'un courant électrique dans le milieu. En simplifiant les équations données par Marshall et Madden (1959) et Revil et Linde (2006), la densité totale du courant J_t (en A/m^2) est essentiellement la somme des deux contributions (en négligeant la faible influence de densité de courant de diffusion) :

$$J_t = J_c + J_d \tag{1.1}$$

où :

- J_c représente la densité de courant de conduction ; elle est liée à l'électromigration des charges libres et est contrôlée par la loi d'Ohm :

$$J_c = \sigma \, E \tag{1.2}$$

avec σ la conductivité électrique (en S/m) et E le champ électrique appliqué (en V/m).

- J_d représente la densité de courant de déplacement, qui est la dérivée de l'induction électrique D (en C/m^2) dans le domaine temporel :

$$J_d = \frac{dD}{dt} \tag{1.3}$$

et dans le domaine fréquentiel :

$$J_d = iwD \tag{1.4}$$

avec $i^2 = -1$ l'unité imaginaire. Ce courant de déplacement D est proportionnel au champ électrique et à la polarisation du milieu P. Le courant de déplacement D est donné par l'équation

suivante :

$$D = \epsilon_0 E + P \tag{1.5}$$

avec ϵ_0 la constant diélectrique de vide ($\epsilon_0 \simeq 8.854 \times 10^{-12}\ F/m$).

La polarisation du milieu est proportionnelle au champ électrique E qui l'a créée :

$$P = \epsilon_0 \chi E \tag{1.6}$$

avec χ la susceptibilité électrique du matériau. En remplaçant 1.6 dans 1.5 :

$$\begin{aligned} D &= \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E \\ &= (1+\chi)\epsilon_0 E \\ &= \epsilon_r \epsilon_0 E \end{aligned} \tag{1.7}$$

avec ϵ_r la permittivité relative, et ϵ la permittivité diélectrique du milieu $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$.

En remplaçant les équations (1.2), (1.4) et (1.7) dans l'équation (1.1) on obtient la densité totale du courant :

$$\begin{aligned} J_t &= (\sigma + iw\epsilon_r\epsilon_0)E \\ &= \sigma^* E \\ &= iw\epsilon^* E \end{aligned} \tag{1.8}$$

avec σ^* la conductivité électrique complexe et ϵ^* la permittivité complexe. L'équation (1.8) montre que la conductivité complexe se décompose en deux parties, l'une représente la conduction (électromigration des charges) et l'autre la polarisation (séparation des charges.

Comme toutes les grandeurs complexes, la conductivité complexe (σ^*) et la permittivité complexe (ϵ^*) peuvent aussi se présenter sous forme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$\begin{aligned} \sigma^* &= \sigma' + i\sigma'' \\ \epsilon^* &= \epsilon' + i\epsilon'' \end{aligned} \tag{1.9}$$

avec σ' et σ'' respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité complexe, et ϵ' et ϵ'' respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité complexe.

Le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de ϵ^* ou σ^* représente la tangente de l'angle de phase (ϕ) :

$$\tan(\phi) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\sigma'}{\sigma''} \tag{1.10}$$

Cet angle de phase est la manifestation d'un phénomène de relaxation. Les modèles de relaxation seront introduits avec plus de détails dans la section 1.6.

1.3 Rappels sur les mesures de résistivité électrique et PP

L'objectif de cette section est de décrire les principes des méthodes électriques (tomographie de résistivité électrique (ERT) et de chargeabilité). En général, toutes les méthodes électriques étudient la distribution du potentiel (pendant l'injection ERT, après l'injection PP et sans injection PS) dans le milieu pour le caractériser. Dans un premier temps, nous décrivons l'équation de distribution du potentiel électrique dans le milieu, puis discutons de l'acquisition des données.

1.3.a Équation du potentiel électrique dans le milieu

Dans un milieu 3D, isotrope où la distribution de conductivité électrique $\sigma(r)$; le potentiel V (en V) à un point quelconque à distance r (en m) d'une source ponctuelle de courant électrique, est définie par l'équation de Poisson (Binley et Kemna, 2005) :

$$\nabla(\sigma\nabla V) = -I\delta(r) \tag{1.11}$$

En imposant certaines conditions (e.g., le milieu est semi-infini, le potentiel est nulle à la surface, $\frac{\partial V}{\partial n} = 0$ avec δ est la fonction de Dirac et n est le normale), le calcul du potentiel est simplifier à l'équation suivante :

$$V(r) = \frac{\rho I}{2\pi r} \tag{1.12}$$

Dans un milieu hétérogène (tabulaire), le potentiel est une fonction plus compliquée. Il tient compte des résistivités ($\rho(en\Omega.m)$ et des épaisseurs de l'ensemble des couches traversées par les lignes de courant (Ghosh, 1971).

1.3.b Acquisition de données

La méthode de tomographie de résistivité permet d'évaluer les variations spatiales (horizontales et verticales) de la résistivité des géomatériaux à partir des mesures de la distribution du potentiel. La notion de résistivité électrique (mesurée en Ωm) d'un matériau est définie par sa capacité à s'opposer au passage d'un courant électrique continu (*direct current DC*). La résistivité des géomatériaux varie dans une large gamme de grandeur.

Généralement, un dispositif de quatre électrodes est utilisé pour effectuer les mesures de la résistivité et de PP : deux électrodes (A et B) pour injecter un courant électrique I (d'intensité

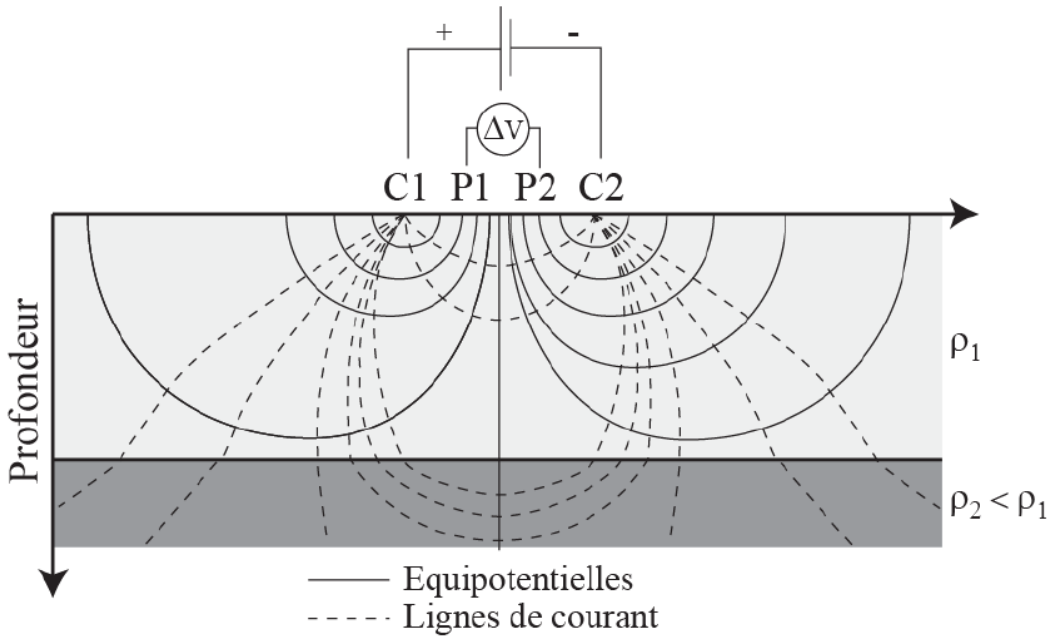

Figure 1.1 : *Principe des mesures de la résistivité électrique et de la chargeabilité sur terrain avec quatre électrodes. Distribution du potentiel et lignes de courant dans un milieu à deux couches. Électrode d'injection (C1 et C2), et électrodes de mesures (P1 et P2). Dessin d'après (Vaudelet, 2011).*

connue) dans le milieu, et deux autres électrodes (M et N) pour mesurer la différence de potentiel $\Delta\, V$. Puis la résistivité apparente ρ_a est calculée à partir de l'équation :

$$\rho_a = K\frac{\Delta\, V}{I} \tag{1.13}$$

où K est le facteur géométrique. Il dépend de la position des électrodes et est donnée par l'équation suivante :

$$K = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{AN}\right) - \left(\frac{1}{BM} - \frac{1}{BN}\right)} \tag{1.14}$$

Dans un milieu homogène isotrope la résistivité et la chargeabilité mesurées sont des valeurs réelles du matériau et sont directement interprétables. Dans un milieu hétérogène, la résistivité et la chargeabilité mesurées sont des valeurs apparentes et doivent être inversées pour obtenir la résistivité et la chargeabilité réelles du milieu. Cette notion de valeur apparente vient de fait que le potentiel est une fonction des résistivités et épaisseurs de l'ensemble des couches traversées par les lignes de courant. La profondeur d'investigation est contrôlée par l'écartement des électrodes (AB et MN) : plus A et B sont éloignées, plus les lignes de courants pénétreront profondément.

D'autre part, l'écartement des électrodes diminue la résolution des mesures.

L'acquisition des données sur le terrain est possible en utilisant différents dispositifs de mesures (figure 1.2). Chaque dispositif a des avantages et des inconvénients lorsque l'on considère : leurs niveaux de sensibilité aux anomalies proches de la surface, la profondeur d'investigation, le nombre de points de mesures. Le choix du dispositif et les paramètres d'acquisition dépendent de l'objectif à atteindre (taille et profondeur de structure géologique en question) et de la résolution souhaitée.

Les électrodes utilisées sur le terrain sont métalliques (acier inoxydable) pour assurer de bon contact (électrode-milieu). Il est très important de minimiser la résistance de contact pour assurer le passage du courant dans le milieu, spécialement dans les cas de mesures de PP lorsque le signal est faible (typiquement quelques millivolts).

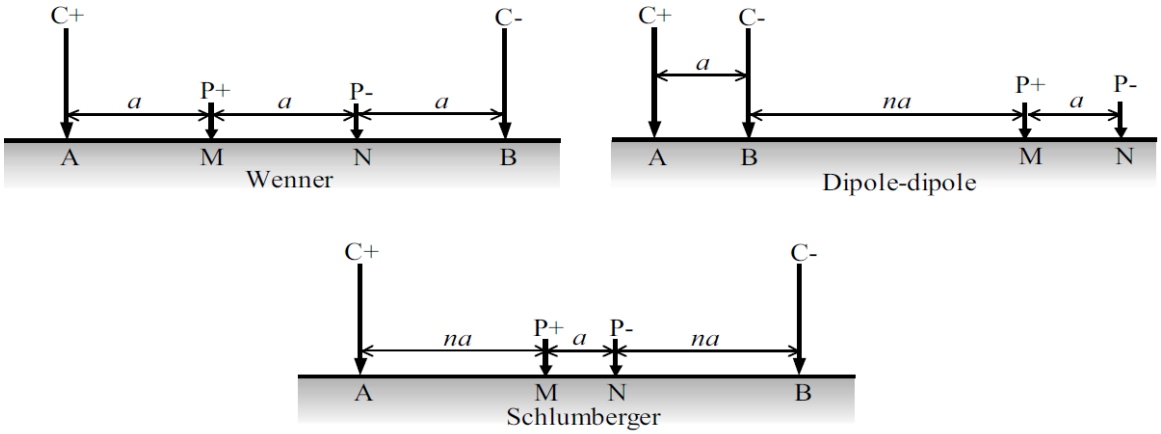

Figure 1.2 : *Exemples des dispositifs quadripôle utilisés pour effectuer les mesures de résistivité et de PP (dessin d'après Binley et Kemna (2005)).*

1.4 Les paramètres mesurées en PP

Les mesures de polarisation provoquée peuvent être réalisées dans le domaine temporel ou dans le domaine fréquentiel (spectral). Les paramètres mesurés sont différents d'un domaine à l'autre (mais ils sont liés par les transformations de Fourier ou de Laplace). Généralement, les mesures sur le terrain sont majoritairement acquises dans le domaine temporel (e.g., Florsch *et al.*, 2012 ; Gazoty *et al.*, 2012) car l'acquisition est plus rapide et facile à mettre en œuvre, évitant en grande partie les problèmes de couplage. De plus, les instruments sont développés (une séquence d'acquisition est programmée) afin qu'un seul lancement de mesures permette d'obtenir deux pseudosections : une de la chargeabilité apparente et l'autre de la résistivité apparente. Au contraire, en laboratoire, les mesures sont acquises dans le domaine fréquentiel où la résistivité

complexe du milieu est mesurée sur une large gamme de fréquences (de quelques mHz à kHz). Le couplage électromagnétique en laboratoire est faible car les longueurs de câbles sont moindres.

1.4.a Mesures dans le domaine temporel

Dans ce domaine, la polarisation du milieu se manifeste par une tension secondaire transitoire après l'interruption du courant injecté. Pour faire ces mesures, un courant pseudo-continu en créneaux rectangulaire (+I 0 -I 0) est injecté pendant un certaine durée (suffisamment longue pour mieux saturer le milieu) et on mesure la différence de potentiel (figure 1.3). Schlumberger (1930) met en évidence que le potentiel ne revient pas à zéro instantanément après la coupure du courant injecté, mais il décroit rapidement jusqu'à atteindre une valeur V_s puis il décroit quasi exponentiellement avec le temps. Cette décroissance ou relaxation est observée et enregistrée pour calculer la chargeabilité apparente du milieu.

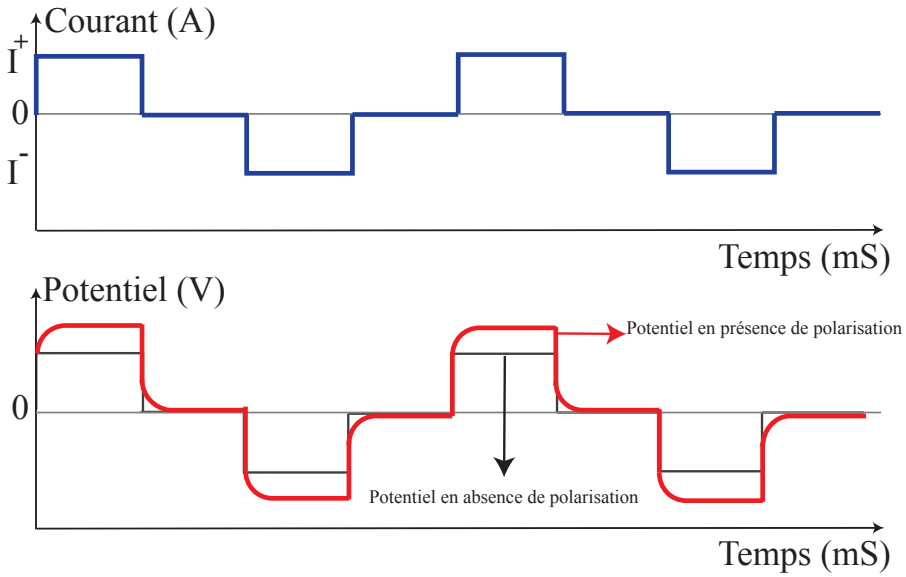

Figure 1.3 : *Le courant injecté en Polarisation Provoqué Temporelle (en haut), et le potentiel enregistré (en bas), dans un milieu polarisable (en rouge), et un milieu non polarisable (en noir).*

Seigel (1959) introduit la notion de chargeabilité m pour décrire la polarisation du milieu en utilisant le potentiel secondaire $V_s(mV)$ et la tension première $V_p(V)$ mesurée avant la coupure du courant injecté. La chargeabilité s'exprime en mV/V et est définie par l'équation :

$$m = V_s/V_p \tag{1.15}$$

En théorie, V_s devrait être mesuré à temps-zéro de coupure de courant, mais c'est difficile à réaliser à cause de défaut matériel lié au signal transitoire généré dans l'appareil de mesure eu

moment de coupure de courant. Dans la pratique, les mesures de potentiel secondaire commencent après un certain temps M_{dly} (*The Delay time* en anglais). Par exemple, avec le Syscal Pro les mesures commencent 20 ms après la coupure de courant.

Par conséquent, les appareils de mesures actuels mesurent souvent une autre grandeur, appelée la chargeabilité partielle M_i définie par :

$$M_i = \frac{1}{(t_2 - t_1)V_p} \int_{t_1}^{t_2} V_s(t)dt. \tag{1.16}$$

La figure 1.4 représente le principe de mesure de la chargeabilité partielle d'après le manuel de Syscal-Pro. La chargeabilité apparente M_a est l'intégrale de la zone en-dessous de la courbe de décharge, cette chargeabilité est la somme des chargeabilités partielles calculées à partir de l'équation (1.16) :

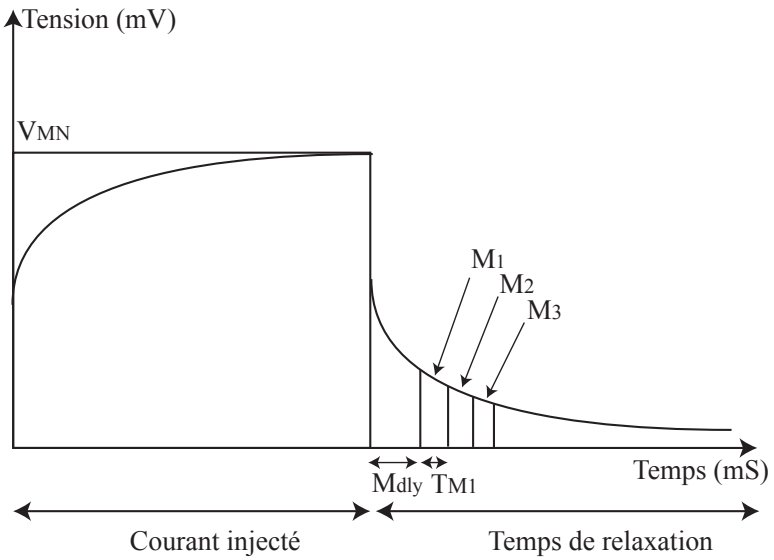

Figure 1.4 : *Le principe des mesures de chargeabilité partielle à partir de la courbe de décroissance (dessin d'après le manuel du Syscal Pro).*

$$M_a = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i T_{Mi}}{\sum_{i=1}^{n} T_{Mi}} \tag{1.17}$$

où n est le nombre des chargeabilités partielles mesurées (20 chargeabilités mesurées avec le Syscal-Pro).

1.4.b Mesures dans le domaine spectral

Dans ce domaine, la polarisation du milieu est observée à partir de la dispersion à basse fréquence de la résistivité complexe $\rho^*(w)$. Ces mesures consistent à injecter un courant alternatif de type sinusoïdal à une fréquence donnée, ce qui provoque une différence de potentiel dans le milieu. Cette différence de potentiel sera de type sinusoïdal mais avec un retard par rapport au courant injecté (figure 1.5). La déphasage entre le courant injecté et la différence de potentiel mesuré est une indication directe de la polarisation du milieu. Les appareils de mesures de la résistivité complexe mesurent deux paramètres fondamentaux : l'amplitude $|\rho|$ et la phase ϕ (où leurs équivalents la partie réelle et imaginaire) de la résistivité complexe pour une gamme de fréquences allant de 1 mHz à 20 kHz (cas du dispositif SIP FUCHS III de la société Radic-Research utilisé pour effectuer nos mesures en laboratoire) :

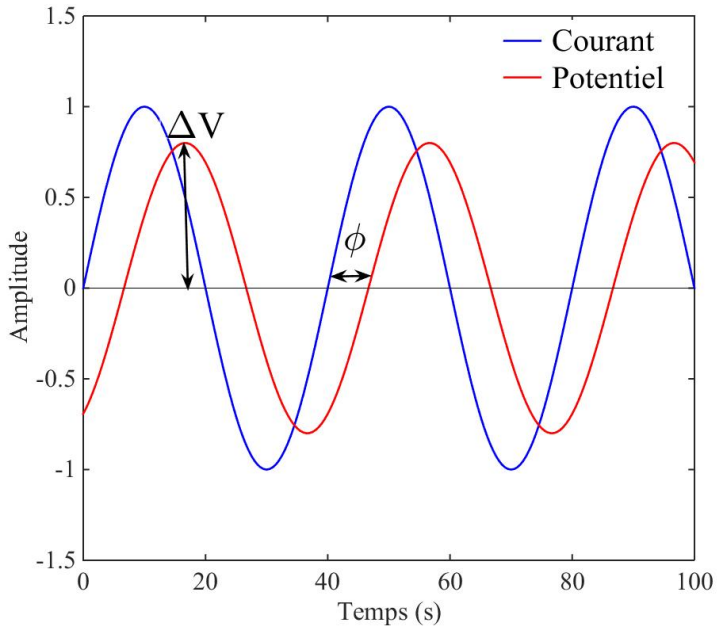

Figure 1.5 : *Les signaux injecté et mesuré en Polarisation Provoqué fréquentielle.*

$$\begin{aligned} \rho^*(w) &= |\rho| exp(i\phi) \\ &= \rho'(w) + i\rho''(w) \end{aligned} \tag{1.18}$$

avec

$$\begin{aligned} |\rho| &= \sqrt{\rho'(w)^2 + \rho''(w)^2} \\ \phi &= tan^{-1}\left(\frac{\rho''(w)}{\rho'(w)}\right) \end{aligned} \tag{1.19}$$

La conductivité complexe σ^*, la résistivité complexe ρ^* et la permittivité complexe ϵ^*

incluent une partie liée à la dispersion à basse fréquence. Ces trois valeurs effectives sont liées par l'équation suivante :

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = iw\epsilon^*. \tag{1.20}$$

Les mesures de résistivité complexe *in situ* restent limitées à cause des problèmes de couplage électromagnétique. Cependant, d'autres paramètres basés sur la variation de la résistivité avec la fréquence sont calculés. Ces paramètres sont : l'"effet de fréquence" (FE *Frequency Effect* en anglais) et le "facteur métal" (MF *Metal Factor* en anglais). Le principe des mesures de ces deux paramètres est de faire des mesures de résistivité à deux fréquences différentes (f_1 et f_2 où $f_1 < f_2$). Ces deux paramètres ont longtemps été utilisés pour justifier la polarisation d'un milieu :

- l'effet de la fréquence (FE) : c'est la différence entre la résistivité mesurée en courant continu (ρ_{dc} où $f_1 = 0$) et la résistivité mesurée à une autre fréquence (courant alternatif ρ_{ac} , $f_2 \neq 0$) normalisée par la résistivité en courant continu (Telford *et al.*, 1990) :

$$FE = \frac{\rho_{dc} - \rho_{ac}}{\rho_{dc}} \tag{1.21}$$

  Ce paramètre peut être exprimé en pourcentage d'après la relation : $PFE = 100FE$
- Facteur métallique (MF) : défini par

$$MF = 2\pi \times 10^5 \left(\frac{\rho_{dc} - \rho_{ac}}{\rho_{dc}\rho_{ac}} \right) \tag{1.22}$$

Marshall et Madden (1959) ont indiqué que ce paramètre est moins influencé par la résistivité du milieu. Ce paramètre est largement utilisé dans l'exploration de minéraux parce qu'il est sensible au taux de particules métalliques dans le milieu.

1.5 L'origine des signaux mesurés en PP

La polarisation est un mécanisme qui prend en compte le déplacement local ou la réorientation des charges liées lorsqu'un champ électrique externe est appliqué. De nombreuses études fondamentales ont été réalisées sur des milieux polarisables ayant différentes caractéristiques et font appel à quatre types principaux de polarisation aux fréquences inférieures à 1 MHz. Ces mécanismes sont :

1 - La polarisation d'électrode (e.g. Wong, 1979 ; Merriam, 2007 ; Revil *et al.*, 2015c).

2 - La polarisation de la double couche électrique (e.g. Leroy *et al.*, 2008 ; Vaudelet *et al.*,

2011b).

3 - La polarisation de membrane (e.g. Marshall et Madden, 1959 ; Vinegar et Waxman, 1984 ; Titov *et al.*, 2002).

4 - La polarisation d'interface (polarisation de Maxwell-Wagner) (e.g. Chelidze et Gueguen, 1999 ; Lesmes et Morgan, 2001 ; Chen et Or, 2006).

Chacune de ces sources de polarisation est discutée plus en détail dans les paragraphes suivants.

1.5.a Polarisation d'électrode

Ce type de polarisation est lié à la coexistence des deux modes de conduction : une conduction électronique assurée par des électrons dans les minéraux métalliques et une conduction ionique assurée par les ions dans la solution porale. En l'absence de champ électrique externe, les particules métalliques se trouvent dans un état neutre. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué à ce système, les charges positives (cations) et les charges négatives (anions) dans la solution porale vont migrer à travers l'électrolyte dans des directions opposées. Par conséquent, les cations et anions ont tendance à se séparer et à s'accumuler à l'interface métal-électrolyte (Marshall et Madden, 1959 ; Wong, 1979). C'est le cas en l'absence d'oxydation en milieu, l'interface est alors 100% polarisable et il n'y a pas de courant Faradique. La densité de charge nette du côté de la solution détermine la répartition des électrons sur le côté métallique. La coupure du courant ou le changement de direction de courant va produire des relaxations des charges vers leur état initial, ce qui produit la relaxation temporelle de la différence de potentiel dans un temps limité (temps de relaxation) et aboutit à ce qui donne la caractéristique de la décroissance de potentiel mesuré au domaine temporel.

1.5.b Polarisation de la double couche électrique

La présence d'une double couche électrique entre la phase solide et la phase liquide est une source de polarisation dans de nombreux matériaux. Certains matériaux ont des surfaces naturellement chargées (par exemple les grains de quartz et les plaquettes d'argile, qui sont généralement chargées négativement). Quand ces grains se trouvent en contact avec l'électrolyte contenant des ions, et en absence d'un champ électrique externe, une zone de haute concentration de charges opposées aux charges à la surface du grain se forme autour de ces grains afin de rétablir l'électroneutralité. Cette zone est divisée en deux parties selon la concentration des charges et la mobilité de ces dernières. La première partie est appelé la couche de Stern (la couche compacte). Elle est caractérisée par une forte concentration de charges ayant par des liaisons fortes avec les

charges de surface du grain. Le plan externe de Helmholtz (*Outer Helmholtz plane*, ou *OHP*), généralement délimite la couche de Stern et la couche diffuse. La deuxième couche est la couche dite diffuse (couche de Gouy-Chapman) ; cette couche est caractérisée par des charges mobiles et une concentration ionique moindre que dans la couche de Stern, mais qui reste plus forte que la concentration ionique dans l'électrolyte libre. Au-delà de la couche diffuse se trouve l'électrolyte libre où les conditions d'électroneutralité sont établies. Normalement, l'épaisseur de la double couche électrique est très fine en comparaison avec la taille du grain (e.g., Revil et Florsch, 2010).

La structure de la double couche électrique décrite au-dessus est déjà établie par les forces d'attraction électrostatiques et chimiques en l'absence de champ électrique externe. En appliquant un champ électrique externe E, les charges dans la double couche électrique (Stern et diffuse) se déplacent tangentiellement à la surface du grain (e.g., Schwarz, 1962 ; Lesmes et Morgan, 2001). Ce mouvement des charges en direction ou à l'opposé du champ électrique (selon la polarité de ces charges) va polariser la double couche électrique (figure 1.6). À l'interruption de l'injection de courant, il se produit un phénomène de rétro-diffusion des charges de la double couche électrique vers leur position initiale (Revil et Florsch, 2010). Les contributions des deux couches électriques dans la réponse totale du milieu sont difficilement séparables, mais l'influence de la couche compacte est plus grande parce que la concentration des charges y est plus élevée (Lesmes et Morgan, 2001). Dans le domaine fréquentiel, ce mouvement des charges à la surface des grains est à l'origine de la conductivité de surface (cette conductivité est dépendante de la fréquence (Lesmes et Frye, 2001)). Parce que la polarisation dans ce cas est liée au mouvement tangentiel des charges à la surface du grain, il est possible d'établir une relation donnant le temps de relaxation en fonction de la taille des grains et du coefficient de diffusion des charges dans la double couche électrique et plus particulièrement la couche de Stern (Schwarz, 1962 ; Revil et Florsch, 2010).

1.5.c Polarisation de membrane

Ce phénomène de polarisation correspond à une sorte de filtration des ions dans les interstices et étranglements topographiques étroits du milieu. Généralement, les minéraux non-métalliques (quartz, argiles...) sont chargés négativement et entourés par une double couche électrique. Donc, dans un milieu contenant des pores étroits ou des grains très proches, les parties externes de la double couche électrique (la couche de diffuse) se chevauchent (Okay *et al.*, 2014) et définissent des zones sélectives qui empêchent le passage des ions de même charge que les charges de surface des grains. Au contraire, dans les pores larges, les doubles couches électriques

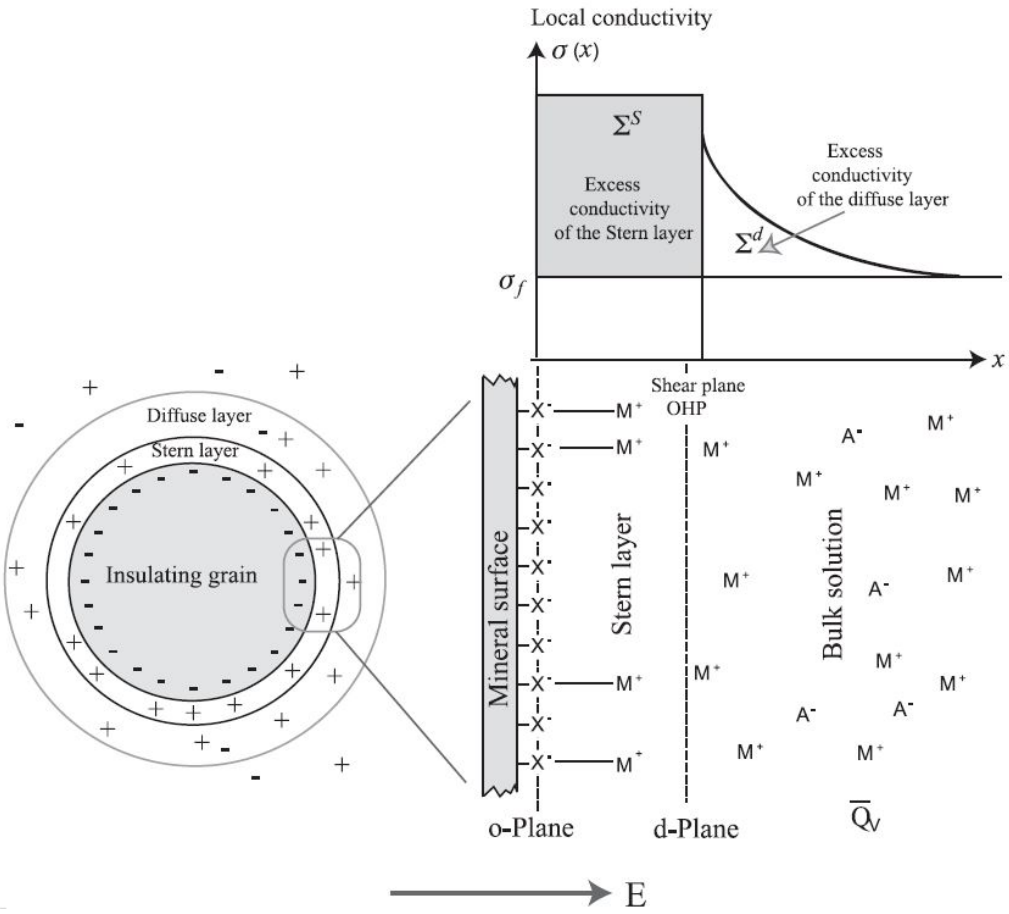

Figure 1.6 : *Représentation schématique de la double couche électrique construit auteur d'un grain isolant (dessin d'après Revil et Florsch (2010)).*

des grains restent séparées et le passage des ions est possible (zones non-sélectives ou non-actives) (Vinegar et Waxman, 1984). L'application d'un champ électrique externe provoque le déplacement des anions et des cations dans l'électrolyte libre jusqu'à rencontrer par endroits la zone sélective où les mobilités des charges sont différentes ce qui va créer un gradient de concentration des charges des deux côtés des zones sélectives. Lorsque le champ électrique est interrompu, ces charges se relaxent vers les états d'équilibre initiaux. Cette relaxation des charges vers l'état initial produit un courant électrique, ce qui constitue la réponse PP du milieu.

La polarisation de membrane est donc particulièrement importante en présence d'argiles, lesquelles impliquent généralement des espaces poreux très réduits. Cependant, la polarisation de membrane est plus forte pour une concentration relativement faible d'argiles (lorsque la dispersion des particules va augmenter le nombre de zones sélectives (Slater *et al.*, 2006)).

Pendant longtemps, ce phénomène de polarisation a été associé à la présence d'argile dans le milieu. Mais récemment des études ont prouvé l'existence de la polarisation de membrane dans d'autres milieux (Titov *et al.*, 2002), toujours en lien avec la présence de gorges très fines ou de

grains très proches les uns des autres.

1.5.d Polarisation d'interface

L'effet Maxwell-Wagner ou la polarisation d'interface se produit dans un milieu hétérogène contenant différentes phases (solide, liquide et/ou gaz). Les interfaces entre ces phases ayant différentes propriétés électriques vont créer des discontinuités de déplacement des porteurs des charges électriques dans le milieu. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué sur un tel milieu hétérogène, les charges libres se déplacent dans des directions opposées jusqu'à l'interface (discontinuité électrique) présentant un contraste de conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique. Cette accumulation des charges électriques crée des dipôles électriques (Chen et Or, 2006). La relaxation de ces charges accumulées vers leur état d'équilibre électrique initial, suite à l'arrêt du champ électrique imposé, va créer le signal de polarisation provoquée.

Ce phénomène se produit à des fréquences généralement supérieures ou égales au kHz (Leroy *et al.*, 2008 ; Tabbagh *et al.*, 2009 ; Vaudelet *et al.*, 2011b).

Ce mécanisme de polarisation est dépendant du contraste des propriétés électriques des composants du milieu (Lesmes et Morgan, 2001) et de l'organisation spatiale de ces phases. Il est donc lié au facteur de formation (Revil et Florsch, 2010)).

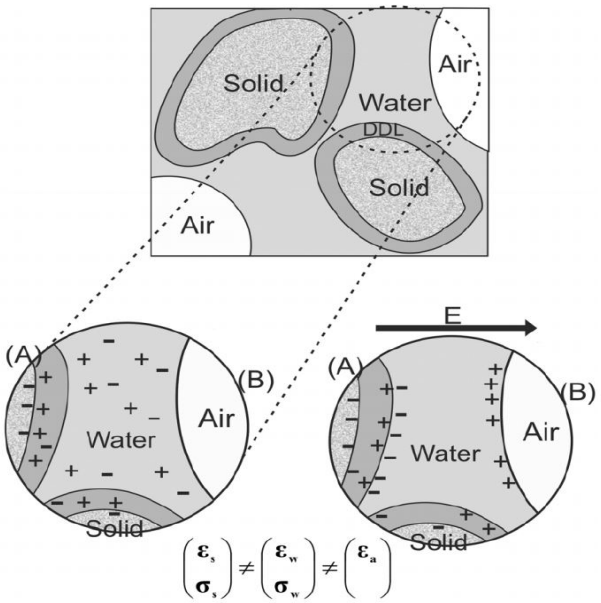

Figure 1.7 : *Polarisation d'interface (effet M-W) dans un sol ; (A) alignement des charges associées à l'interface solide-liquide sous l'influence d'un champ électrique externe ; (B) l'accumulation des charges à l'interface liquide-air. Extrait de Chen et Or (2006).*

Il est important de préciser que ces quatre types de polarisation (la polarisation d'électrode, la polarisation de membrane, la polarisation de la double couche et la polarisation d'interface)

se superposent pour donner la réponse globale du milieu. Il est difficile de distinguer (dans la gamme de fréquence mHz- kHz), ces différentes sources du signal, car dans tous les cas il y a une sorte de diffusion des charges (relaxation des charges) dépendant de leur mobilité. A noter que Marshall et Madden (1959) mentionnaient déjà, dans leur étude sur l'origine de la polarisation, l'impossibilité de distinguer la polarisation d'électrode de la polarisation de membrane.

1.6 Modèles de représentation des données de polarisation provoquée

Après la présentation des sources responsables des signaux PP, nous allons présenter les modèles utilisés pour décrire et interpréter cette réponse fréquentielle du milieu. D'une manière générale, nous distinguons deux types de modèles de polarisation ou de modèles de relaxation : (i) les modèles empiriques (modèle mathématique) et (ii) les modèles semi-empiriques comportant une approche théorique (modèle reliant les paramètres pétrophysiques du milieu avec le spectre mesuré (Gurin *et al.*, 2015). Dans la suite de cette section, nous présentons successivement les modèles empiriques et semi-empiriques les plus employés pour interpréter les données de polarisation provoquée spectrale (PPS).

1.6.a Modèles empiriques

La réponse électrique complexe de nombreux matériaux peut être représentée par des modèles empiriques (e.g., Cole et Cole, 1941 ; Davidson et Cole, 1951) ou par des circuits équivalents (Marshall et Madden, 1959 ; Dias, 1972 ; Vinegar et Waxman, 1984). Ces modèles phénoménologiques sont utiles pour ajuster de grands nombres de données électriques et diélectriques acquises en laboratoire et/ou sur le terrain.

Modèle de Pelton de la résistivité complexe

Ce modèle est le plus utilisé pour modéliser et interpréter les données spectrales de polarisation provoquée. Le modèle de Cole et Cole (1941) est à l'origine un modèle pour décrire la dispersion de la permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(w)$. A partir de ce modèle, Pelton *et al.* (1978) ont développé un modèle de la résistivité complexe $\rho^*(w)$ de milieu sous la forme suivante :

$$\rho^*(w) = \rho_0 \left[1 - m\left(1 - \frac{1}{1 + (iw\tau)^c}\right)\right] \tag{1.23}$$

et de la conductivité complexe $\sigma^*(w)$:

$$\sigma^*(w) = \sigma_0 \left[1 + m\left(\frac{(iw\tau)^c}{1 + (iw\tau)^c(1-m)}\right)\right] \tag{1.24}$$

où :

1. ρ_0 et σ_0 sont la résistivité et la conductivité en courant continu ;
2. m (sans dimension) la chargeabilité intrinsèque du modèle Cole-Cole :

$$m = \frac{\rho_0 - \rho_\infty}{\rho_0} \tag{1.25}$$

   avec ρ_∞ est la résistivité à haute fréquence ;
3. τ (en seconde) représente le temps de relaxation du modèle Cole-Cole et il est lié à la position du pic (la fréquence de pic) de phase ;
4. c (sans dimension) l'exposant de modèle Cole-Cole, qui contrôle la forme de spectre. L'exposant c est lié à la distribution de temps de relaxation ;
5. w correspond à la fréquence angulaire du courant injecté (en rad/s), et i l'unité imaginaire.

Alors que τ varie sur une large gamme de valeurs (de la milliseconde à des milliers de secondes), les deux autres paramètres m et c varient entre 0.1 et 1. Quand c = 1, le modèle Cole-Cole est réduit pour donner la forme la plus simple d'une relaxation et correspondant dans ce cas au modèle de Debye. Une faible valeur de c correspond à un spectre large de la phase et au contraire une valeur élevée à un spectre étroit. Par ailleurs, ρ_0 varie sur large gamme de valeurs.

Afin de simplifier la vision du phénomène de polarisation, Pelton *et al.* (1978) (entre autres) ont présenté un modèle simple de roche minéralisée, contenant deux types de chemins électriques ; l'un est bloqué par un grain de minéral, l'autre est passage libre (figure 1.8**.a**). Puis ils ont adapté un circuit électrique équivalent pour calculer la réponse du milieu (figure 1.8**.b**). Ce circuit contient une résistance R_{dc} représentant la résistivité en courant continu. Cette résistance est connectée en parallèle avec une autre résistance R_s qui représente la résistivité de la solution, elle-même est connectée en série avec une impédance Z représentant la polarisation qui se déroule à l'interface métal-électrolyte. A basse fréquence, le passage du courant se fait dans la partie non-bloquée et l'amplitude de résistivité complexe sera proche de R_{dc}, alors qu'à haute fréquence l'impédance Z sera négligeable vis-à-vis de R_s et l'amplitude totale sera le résultat de R_{dc} en parallèle avec R_s. Entre ces deux asymptotes il y a une région de dispersion de l'impédance et un maximum de phase. La figure 1.8**.c** montre l'amplitude et la phase de la résistivité complexe habituellement mesures. La phase est une fonction de m, τ et c, et fournit plus d'information sur

les caractéristiques et les processus de relaxation du milieu que la seule amplitude.

Pelton *et al.* (1978) ont aussi montré la formulation équivalente de l'équation 1.23 dans le domaine temporel :

$$V(t) = \left(\frac{m\rho_0}{I_0}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (\frac{t}{\tau})}{\Gamma(nc+1)} \tag{1.26}$$

où I_0 est l'intensité du courant injecté et Γ est la fonction gamma.

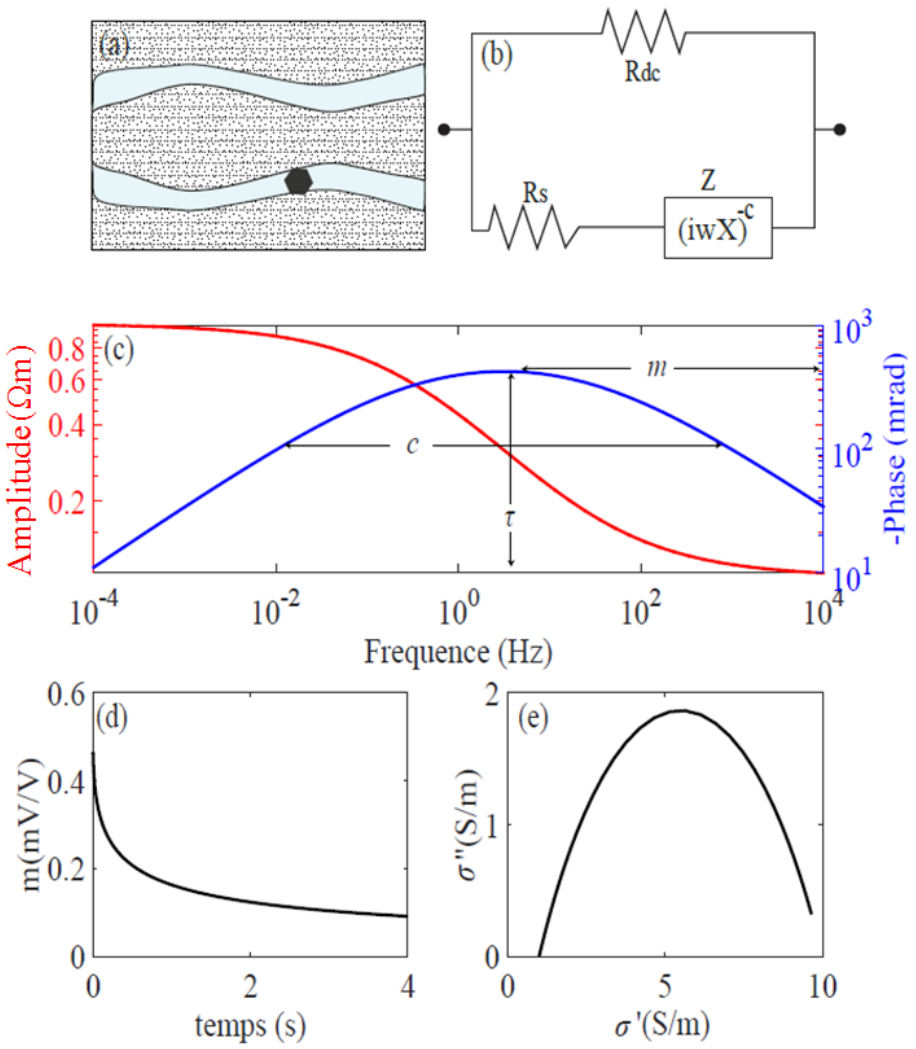

Figure 1.8 : *a) section d'une roche minéralisée symbolisant un passage bloqué par un grain de minéral et un passage non-bloqué, b) circuit équivalent selon Pelton pour la roche minéralisée, c) la réponse typique en domaine fréquentiel, d) la réponse en domaine temporel correspondant à la réponse dans le domaine fréquentiel, e) Diagramme d'Argand de la complexe conductivité (dessin modifié d'après Pelton et al. (1978)).*

.

Modèle à phase constante

Dans le modèle précédent, le phénomène de polarisation en fonction de la fréquence produit un maximum de phase qui correspond au temps de relaxation. Cependant, la polarisation du

milieu ne comporte pas toujours un pic de phase. De nombreuses études expérimentales menées sur des échantillons de sables et/ou de sables argileux (des roches sédimentaires) ont montré que l'amplitude de la résistivité complexe diminue avec la fréquence, tandis que la phase est constante sur large gamme de fréquence (Vinegar et Waxman, 1984 ; Borner *et al.*, 1996 ; Weller et Börner, 1996). Pour interpréter ce type des données mesurées sur différentes échelles (en laboratoire, dans un puits et *in situ*), Weller et Börner (1996) ont adapté un modèle à phase constante. La conductivité complexe de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma^*(w) = (iw)^{1-p}\sigma_n \tag{1.27}$$

L'exposant $1-p$ caractérise la dépendance en fréquence de la conductivité complexe σ^*. La séparation des deux parties de la conductivité complexe (partie réelle σ' et partie imaginaire σ'') mène à :

$$\sigma'(w) = (w)^{1-p}\sigma'_n \tag{1.28}$$

$$\sigma''(w) = (w)^{1-p}\sigma''_n \tag{1.29}$$

Les équations (1.28) et (1.29) mènent à une phase φ constante :

$$\varphi = arctan\left(\frac{\sigma''_n}{\sigma'_n}\right) = \frac{\pi}{2}(1-p) \tag{1.30}$$

Un tel milieu peut alors être représenté par seulement deux paramètres σ_n et p.

La partie réelle de la conductivité σ'_n est composée de deux parties : la conductivité de l'électrolyte (σ_w selon la loi d'Archie) et d'une conductivité d'interface (σ'_i) :

$$\sigma'_n = \frac{\sigma_w}{F} + \sigma'_i \tag{1.31}$$

avec F le facteur de formation. La partie imaginaire de la conductivité σ''_n est composée d'une conductivité d'interface $\sigma''_n = \sigma''_i$.

Par conséquent, la conductivité du milieu dans ce cas peut-être décrit par une conductivité réelle (conductivité d'électrolyte) et une conductivité complexe (conductivité d'interface) (Weller et Börner, 1996). La figure 1.9 montre un exemple des mesures de phase constante sur des échantillons de grès argileux.

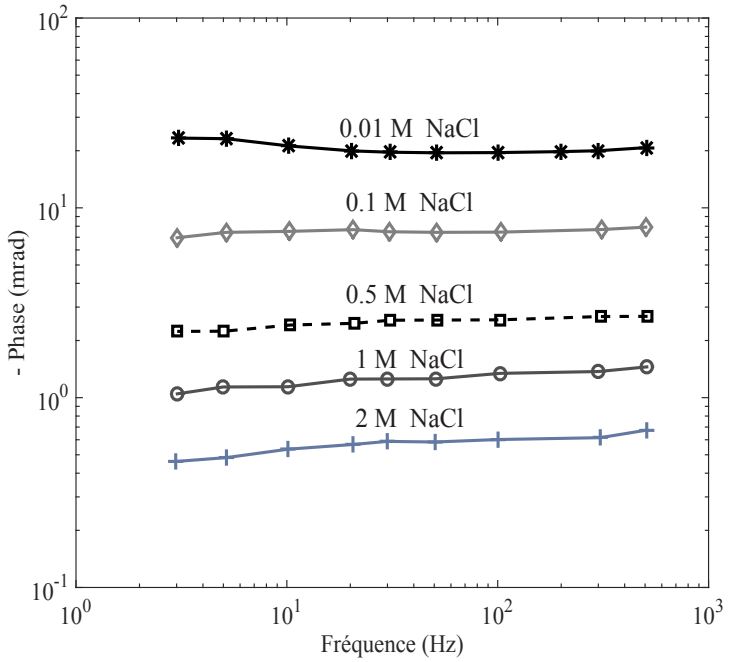

Figure 1.9 : *Exemple des mesures de phase constante à différentes concentrations d'électrolyte sur des échantillons de grès argileux (Vinegar et Waxman, 1984).*

Modèle à circuit électrique équivalent

Un autre moyen pour représenter la réponse spectrale d'un milieu repose sur l'utilisation d'un circuit électrique équivalent (Marshall et Madden, 1959 ; Vinegar et Waxman, 1984). Le principe de cette simulation est de représenter chaque propriété électrique de milieu par une composante électrique équivalente ; par exemple la double couche électrique est représentée par un condensateur (e.g., figure 1.8). Dias (2000) a présenté une collection des modèles physiques (e.g., modèle Cole-Cole) avec leur circuits électriques équivalents. De point de vue pratique, ce principe est efficace pour reproduire le phénomène de polarisation en domaine fréquentiel et temporel. Mais il faut rappeler que la double couche ne se comporte pas comme un condensateur parfait (Merriam, 2007). Donc, le fait de présenter le phénomène de PP par un circuit est une simplification un peu réductrice de ce que se passe en réalité.

Plus d'information sur ce type de simulation sera donnée dans la section 4.2.

1.6.b Modèles semi-empiriques

Malgré la puissance des modèles empiriques permettant de décrire une grande variété de données de PPS en laboratoire et *in situ*, s'agissant uniquement d'une représentation de la réponse, ces modèles ne lient pas la réponse diélectrique observée aux propriétés physiques et chimiques de la matière (Dias, 2000 ; Lesmes et Morgan, 2001 ; Slater *et al.*, 2005). Pour obtenir des informations sur les paramètres pétrophysiques du milieu, les recherches se sont orientées vers d'autres types de modèles dits semi-empiriques, fournissant des informations qualitatives comme la taille de grain, la taille des pores ou le taux de particules métalliques dans le milieu. Par la suite nous présentons différents modèles semi-empiriques qui donnent des informations sur différents paramètres du milieu selon l'origine du signal.

Modèle de Schwarz, 1962

Schwarz (1962) a étudié la polarisation d'un milieu contenant des particules colloïdales en suspension dans un électrolyte. Ces particules sont chargées négativement, donc une double couche électrique s'est formée autour d'eux. La polarisation de la double couche est la source du signal dans ce milieu. Cependant, suite à l'analyse des mécanismes de polarisation de tels milieux, Schwarz a identifié deux types de flux des ions dans le milieu. L'un est dans l'électrolyte libre où les charges se déplacent à distance relative de la particule. Ce flux est associé à la conductivité de l'électrolyte. Le deuxième flux intervient dans la double couche électrique avec une mobilité de charge moindre que celle dans l'électrolyte libre (du fait que les charges soient attachées aux particules par des forces électrostatiques). Ces charges se déplacent seulement le long de la surface de la particule. Ce flux représente une conductivité dépendante de la fréquence dite "conductivité de surface". La découverte fondamentale de Schwarz est la relation entre le temps de relation τ (en s) et le rayon de particule a (en m) et de la mobilité des porteurs des charges dans la double couche électrique u (en $m^2V^{-1}s^{-1}$) :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} = \frac{a^2}{2uKT} \tag{1.32}$$

K est le constante de Boltzmann (en $J.K^{-1}$), T est la température (en K). Cette relation montre que la structure du spectre de relaxation est dépendante du rayon de la particule. Pour obtenir la réponse spectrale, il suffit de remplacer ce temps de relaxation dans l'un des modèle de relaxation (par exemple, avec les modèles de Debye ou de Cole-Cole). Cette même relation a été validée pour d'autre types de particules chargées comme dans le cas de particules de quartz (Revil et Florsch, 2010).

Modèle de Marshall and Madden, 1959

Marshall et Madden (1959) ont proposé un modèle pour décrire la polarisation de membrane. Dans ce modèle, le sédiment est décrit par deux types de zones (i) des zones actives (zones sélectives), (ii) des zones non actives (zones non sélectives). Ces zones sont connectées en série. Les mobilités des cations et anions sont différentes d'une zone à l'autre (en raison des différentes tailles des zones et des différentes charges (des cations et des anions)).

Sous l'influence d'un champ électrique externe, des proportions différentes des anions et des cations traversent les zones (actives et non actives), ce qui crée un gradient de concentration local. Par conséquent, des zones de forte concentration de cations et d'autres zones de forte concentration d'anions se sont formées dans le milieu.

Ce modèle prédit les caractéristiques suivantes :

- Le temps de relaxation augmente avec l'augmentation de longueur des zones non actives (Titov *et al.*, 2002).
- Le temps de relaxation augmente avec la taille des grains.
- L'amplitude de la polarisation de membrane diminue avec l'augmentation de salinité d'électrolyte (Ghorbani, 2007).

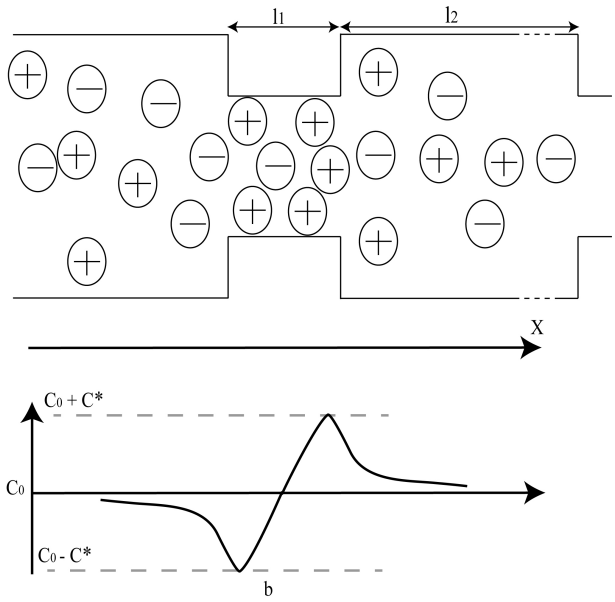

Figure 1.10 : *Modèle conceptuel de la polarisation de membrane modifié d'après (Titov et al., 2002). C_0 et C^* sont la concentration d'équilibre et la gradient de concentration sous l'influence de champ électrique externe, l_1 et l_2 sont respectivement la longueur des zones sélective et non-selective.*

Modèle de Wong, 1979

Wong (1979) a développé un modèle électrochimique permettant de décrire la réponse d'un milieu minéralisé. Ce modèle est basé sur le phénomène du flux des charges dans l'électrolyte. Il a expliqué que, sous l'influence d'un champ électrique externe, la polarisation de milieu minéralisé est contrôlé par deux mécanismes ; l'un est lié au déplacement des charges positives et négatives qui s'accumulent à l'interface métal-électrolyte, créant un gradient de concentration des charges (ces charges sont inactives), et l'autre mécanisme serait lié au transfert des charges à travers l'interface (oxydation-réduction à l'interface), provoquée par l'existence d'une concentration moindre de cations actifs dans l'électrolyte (figure 1.11). Ce modèle intègre des paramètres physiques relativement réalistes (taille des grains, la fraction de volume métallique de sulfure disséminé, description électrochimique de l'interface électrolyte-sulfure et mobilité des porteurs de charges).

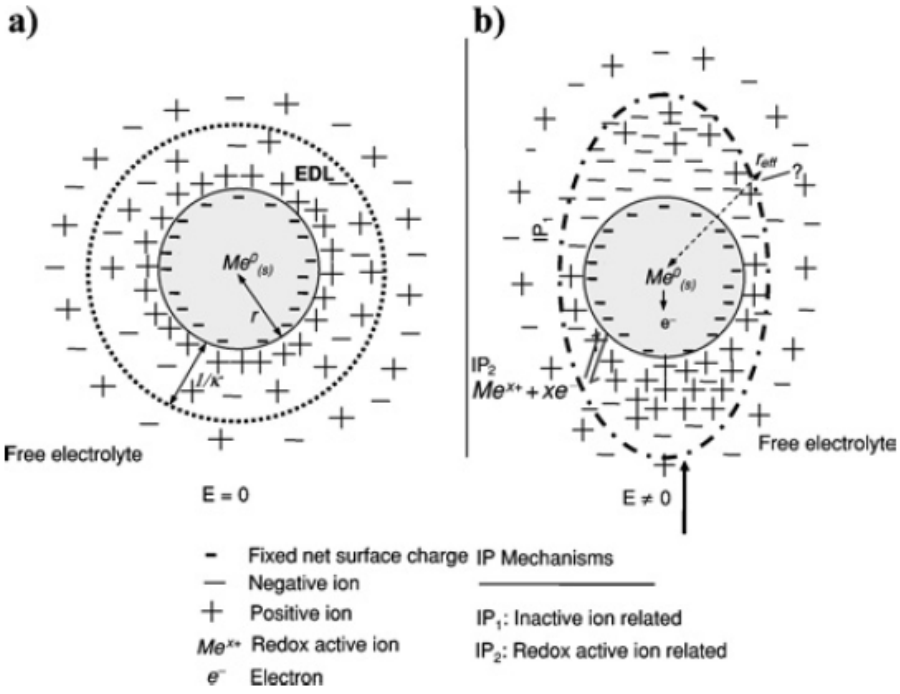

Figure 1.11 : *Modèle conceptuel des mécanismes de polarisation d'électrode en présence des particules métalliques, a) en l'absence de champ électrique, b) sous l'influence de champs électrique externe (dessin d'après Slater et al. (2005)).*

La découverte fondamentale de Wong est le développement d'une équation du coefficient de réflexion $f(iw)$, qui décrivant la dépendance fréquentielle du milieu. Puis, la conductivité complexe $\sigma(iw)$ du milieu est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\sigma_{eff}(iw) = \sigma_0 \left(\frac{1 + 2vf(iw)}{1 - vf(iw)} \right) \tag{1.33}$$

où σ_0 est la conductivité de l'électrolyte et v le pourcentage volumique des métaux dans le milieu. Les figures (1.12 et 1.13) représentent la réponse de ce modèle en variant les tailles de grains et le volume de métal dans le milieu respectivement, tandis que les autre paramètres sont fixés.

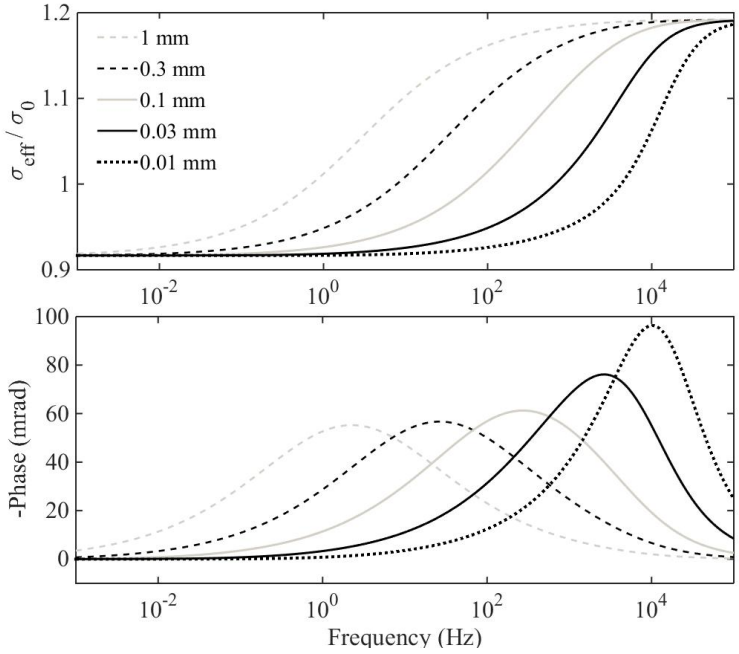

Figure 1.12 : *Exemple de la réponse du modèle de Wong en variant les tailles des grains métalliques. Les valeurs des paramètres utilisés dans le calcul sont :* $\alpha = 1e-10$, $\beta = 0.01$, $\epsilon = 1e-10$, $D = 1e-9$, $\mu = 4e-8$, $c_2/c_0 = 0.03$, $\sigma_0 = 0.01$ *S/m.*

La validité de ce modèle sur des échantillons artificiels a été étudiée et prouvée par (Mahan *et al.*, 1986). Bien que ce modèle ait la capacité de reproduire des variétés de mesures expérimentales dans un milieu minéralisé, son utilisation dans l'interprétation des données spectrales reste limité en raison du grand nombre de paramètres utilisés dans le calcul.

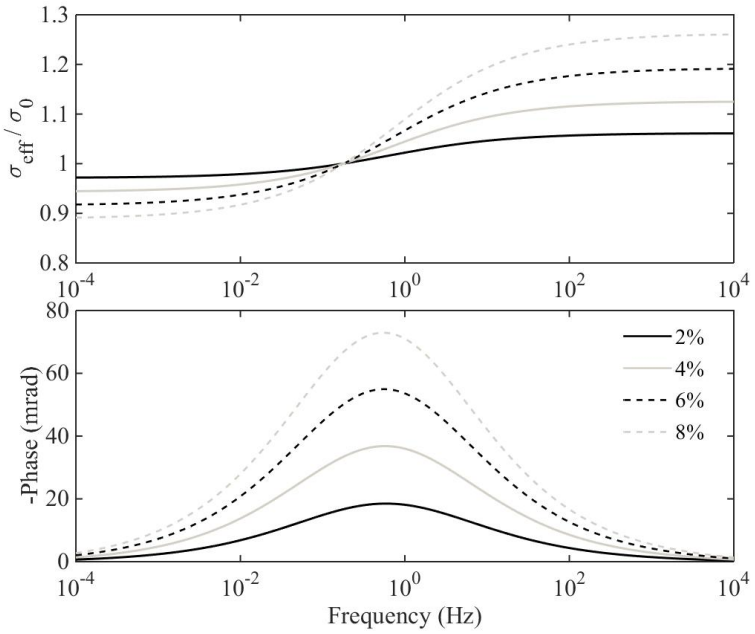

Figure 1.13 : *Exemple de la réponse de modèle de Wong en fonction du pourcentage de particules métalliques. (Wong, 1979).*

Modèle de Revil et al, 2015

Revil *et al.* (2015c,a) ont proposé un modèle pour décrire la réponse spectrale d'un milieu minéralisé contenant des particules semi-conductrices disséminées. Dans ce modèle, une nouvelle théorie différente de celle présentée par Wong (1979) a été proposée. Cette théorie est basée sur les propriétés électriques d'un semi-conducteur. Il est connu que dans un semi-conducteur (comme le graphite, la pyrite ou la chalcopyrite) des charges négatives (électrons) et des charges positives (trous) migrent sous l'influence d'un champ électrique externe de façon semblable à ce qui se passe dans l'électrolyte. La vitesse de diffusion des charges dans le semi-conducteur est plus élevée de quelques ordres de grandeurs que celle des ions dans l'électrolyte. Ce modèle considère qu'un dipôle électrique se forme à l'intérieur des grains métalliques est à l'origine du signal PP, au contraire du modèle de Wong (1979) où le dipôle électrique se forme à l'extérieur du grain semi-conducteur.

Par conséquent, la relaxation mesurée en Polarisation Provoquée est liée à la diffusion des charges qui se déroule dans le semi-conducteur, et la constante de temps $\tau(s)$ est une fonction de la taille des grains a (en m) et du coefficient de diffusion des charges D (en m^2 s^{-1}) dans le semi-conducteur :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{pic}} = \frac{a^2}{D} \tag{1.34}$$

où, f_{pic} est la fréquence critique (la fréquence à laquelle le pic de phase est maximum).

Pour calculer la chargeabilité du milieu, les équations de Maxwell-Clausius Mossotti (équation 1.35) sont utilisées pour obtenir la conductivité complexe du mélange de particules métalliques dispersées dans un matériau poreux constitué du fluide électrolytique et des grains isolants recouverts d'une double couche électrique :

$$\frac{\sigma^* - \sigma_b^*}{\sigma^* + 2\sigma_b^*} = \varphi_m \left(\frac{\sigma_m^* - \sigma_b^*}{\sigma_m^* + 2\sigma_b^*} \right) \tag{1.35}$$

avec σ^* est la conductivité complexe du milieu, σ_b^* la conductivité complexe de l'encaissant et φ (sans dimension) est la teneur volumique de métal dans le milieu, et $0 \leqslant \varphi \leqslant 1$. Puis la chargeabilité totale M de ce milieu a été calculée à partir de l'amplitude de la conductivité complexe à haute fréquence et basse fréquence. Le modèle prédit une relation linaire de la chargeabilité totale du milieu en fonction du volume de métal contenu dans le milieu :

$$M \equiv \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty} \approx \frac{9}{2}\varphi_m \tag{1.36}$$

Les figures (1.14) et (1.15) montrent une comparaison de la prédiction de ce modèle (pour la chargeabilité et le temps de relaxation) avec diverses données de littérature.

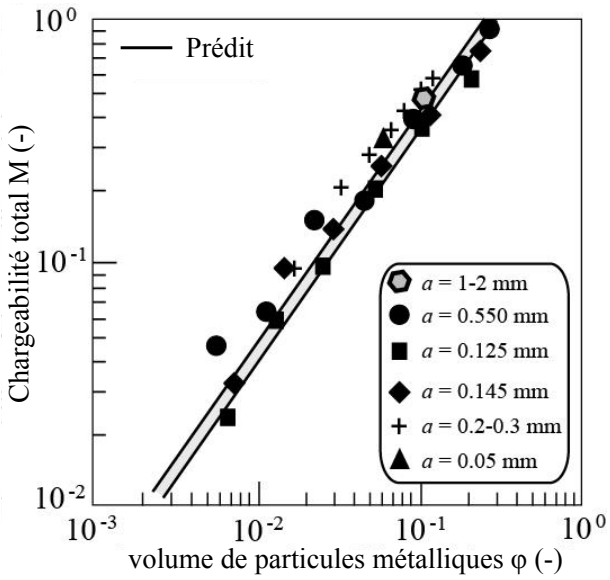

Figure 1.14 : *La chargeabilité prédite par le modèle en fonction du volume de semi-conducteur, et des données expérimentales pour différentes teneurs en particules semi-conductrices. Extrait de Revil et al. (2015c)*

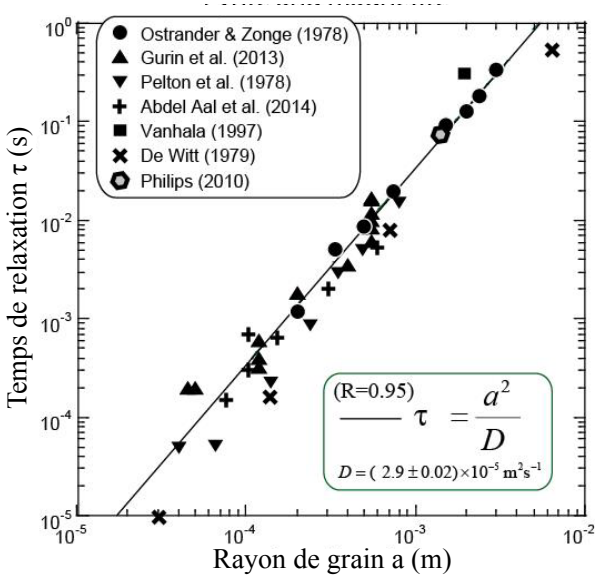

Figure 1.15 : *Temps de relaxation prédit par le modèle en fonction de taille des grains et du coefficient de diffusion des charges dans le semi-conducteur, et comparaison avec des données expérimentales pour différentes tailles de grain. Extrait de Revil et al. (2015a).*

Modèle de Gurin et al, 2015

Dans ce modèle, une relation linaire entre la chargeabilité du milieu et le volume relative des semi-conducteurs dans le milieu a été établie.

En plus, pour expliquer la dépendance du temps de relaxation avec la conductivité de solution σ_w ; Gurin *et al.* (2015) ont proposé une relation analytique qui relie le temps de relaxation extrait des mesures de PP avec le rayon de grain et la conductivité de solution :

$$\tau = \frac{a^2}{\sigma_w} c = c a^2 \rho_w. \tag{1.37}$$

où le coefficient c (en $\mathrm{F/m^3}$) caractérise la capacité spécifique volumique des matériaux. Il est dépendant du type de minéral (la nature de la surface chimique), et indépendant de la concentration des particules semi-conductrices, de leurs rayon et de la salinité de solution porale.

1.7 Les applications de la méthode de Polarisation Provoquée

La Polarisation Provoquée a un usage historique dans le domaine minier (Scott et West, 1969 ; Pelton *et al.*, 1978 ; Nelson et Van Voorhis, 1983), mais le nombre d'applications de la PP dans différents domaines (écologie, hydrogéologie, génie civil et archéologie) ont crû ces dernières années grâce aux développements menés sur les appareils de mesures et l'augmentation des études destinées à relier les observations des mesures de PP aux paramètres physiques et pétrophysiques du milieu. Dans la suite de cette section, nous présentons quelques exemples des applications de PP fréquentielle en laboratoire et temporelle sur le terrain.

1.7.a Application dans le hydrogéologie pour calculer la conductivité hydraulique

La base de cette application de PPS est la suivante : Avellaneda et Torquato (1991) ont observé que la conductivité hydraulique K du milieu est liée à la taille des pores (a) à partir de l'équation suivante :

$$K = \frac{a^2}{8F} \tag{1.38}$$

où F est le facteur de formation (lier à la porosité du milieu) calculé à partir de la loi d'Archie :

$$\sigma' = \frac{1}{F}\sigma_w + \sigma'_{surf} \tag{1.39}$$

avec σ', σ'_{surf} et σ_w sont respectivement la parti réelle de la conductivité complexe, la partie réelle de la conductivité de surface et la conductivité de l'électrolyte poral.

D'autre part, le temps de relaxation observée par les mesures de PPS fournit des informations sur les tailles de grain et de pore. Une corrélation entre le temps de relaxation et K a été remarquée (e.g., figure 1.16 d'après Binley *et al.* (2005)). Par conséquent, des relations empiriques lient les mesures de PPS et K sont établies dans nombreuses études (Slater et Lesmes, 2002b ; Binley *et al.*, 2005 ; Tong *et al.*, 2006 ; Revil et Florsch, 2010 ; Titov *et al.*, 2010).

Revil et Florsch (2010) ont développé la relation suivante :

$$K = \frac{D_i \tau}{4m^2(F-1)^2 F} \tag{1.40}$$

où D_i est le coefficient de diffusion des ions dans la couche de Stern (en $m^2\ s^{-1}$), τ le temps de relaxation calculé à partir des mesures PPS, et m le facteur de cimentation. Ces relations sont valables en cas de sédiment ne contenant pas de matériau métallique ou d'argile. La précision de

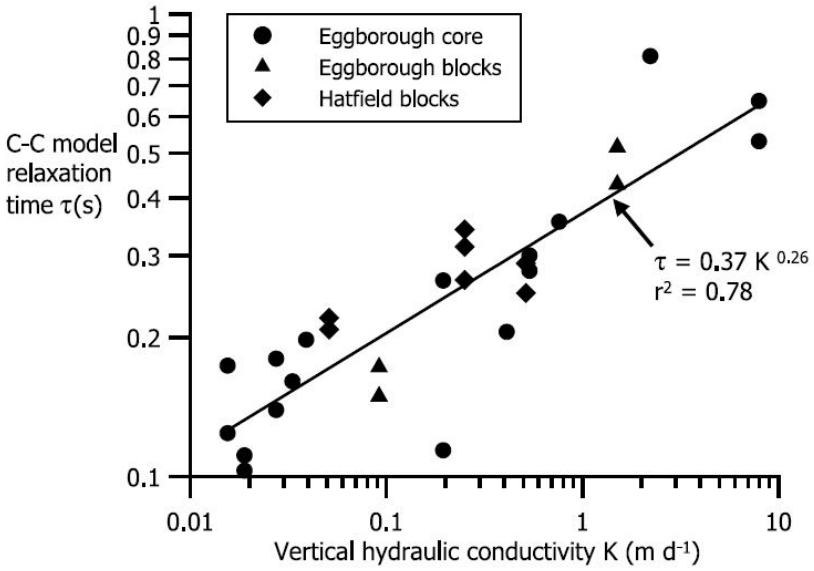

Figure 1.16 : *Variations du temps de relaxation de modèle Cole-Cole et conductivité hydraulique verticale mesurée. D'après Binley et al. (2005).*

calcul de K diminue en cas de spectre aplati où le calcul du temps de relaxation n'est pas bien déterminé (Revil *et al.*, 2015b).

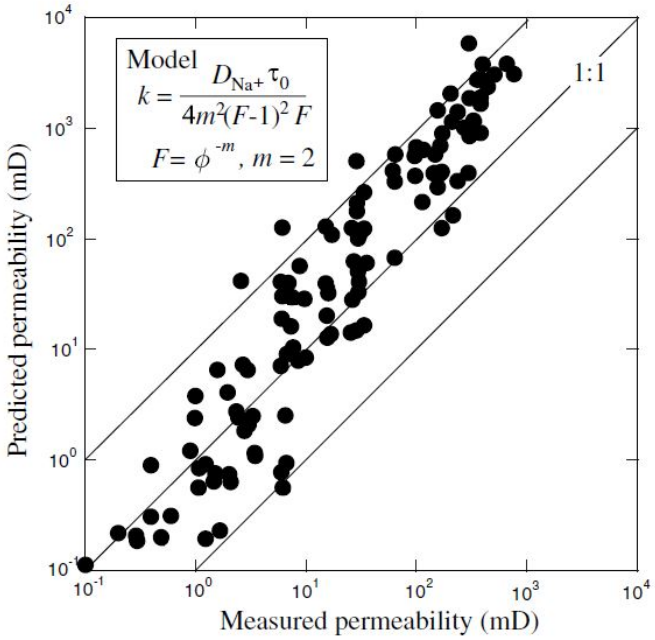

Figure 1.17 : *Comparaison entre K prédit par l'équation (1.40) et K mesuré. d'après Revil et Florsch (2010).*

Joseph *et al.* (2015) ont utilisé ce principe pour estimer la conductivité hydraulique des matériaux aquifères en Nouvelle-Zélande. La comparaison entre K estimé par différentes relations empiriques et K mesuré par l'une des méthodes hydrologiques traditionnelles a montré des

corrélations acceptables. Jusque-là, la conductivité hydraulique du milieu a été calculée à partir de mesures en laboratoire, et l'application directe sur terrain reste un défi pour l'instant en raison de la faiblesse du signal obtenu sur les sédiments.

1.7.b Application aux sciences de l'environnement pour détecter les zones polluées

La polarisation d'un milieu est affectée par les propriétés électrochimiques de ses composants. Des réactions électrochimiques se produisent dans le milieu en présence de matériaux polluants (hydrocarbures ou eaux usées), ce qui change la réponse électrique de ce milieu. Des mesures expérimentales en laboratoire ainsi que des mesures sur le terrain ont montré l'efficacité de la PP à détecter les zones polluées.

Vanhala *et al.* (1992) ont fait des mesures de résistivité complexe sur des échantillons de till glaciaire propres et contaminés par différents hydrocarbures (toluène, heptane et éthylène). Les variations de la phase sont significatives en présence d'hydrocarbures, notamment à basse fréquence (< 10 Hz) (figure 1.18). Ces variations de la phase sont dépendantes de l'objet, mais il n'y pas de tendance générale. Basées sur cette sensibilité des mesures de PP aux matériaux polluants, les applications sur le terrain pour détecter les zones contaminées sont nombreuses (Flores Orozco *et al.*, 2012 ; Gazoty *et al.*, 2012).

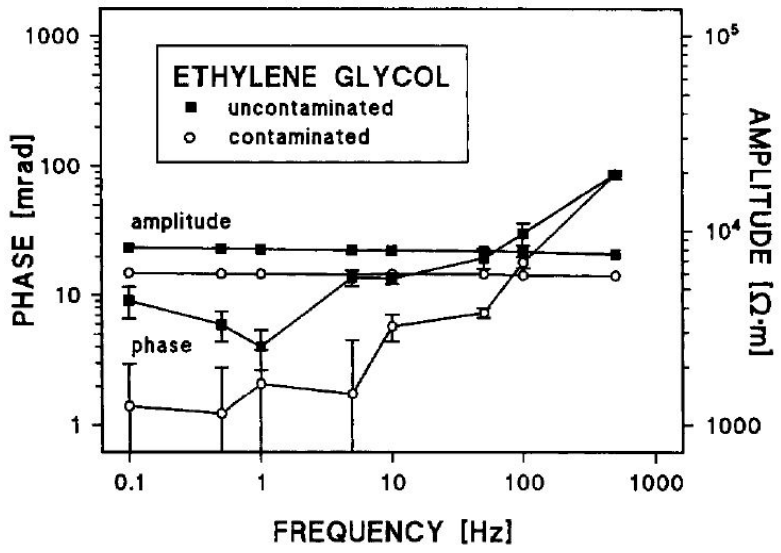

Figure 1.18 : *Exemple de spectre d'amplitude et de phase mesurées sur deux échantillons de till glaciaire l'un contaminé par l'éthylène et l'autre propre). Extrait de Vanhala et al. (1992).*

Le problème de pollution de l'eau potable est un défi majeur, spécialement dans les pays

où les nappes phréatiques sont proches de la surface. Présentons un exemple de mesures sur un terrain contaminé par des déchets chimiques et des hydrocarbures au Danemark. La figure (1.19) montre les sections de chargeabilité et de résistivité (Gazoty *et al.*, 2012). Sur la section de chargeabilité, nous constatons de très bonnes corrélations entre les mesures de chargeabilité et les données relevées à partir des puits. Les zones contaminées sont caractérisées par des chargeabilités élevées par rapport aux zones non-contaminées. Au contraire, la section de résistivité ne montre pas de corrélation avec les zones polluées, ce qui montre la capacité de PP à délimiter les zones contaminées beaucoup mieux que la méthode de résistivité classique.

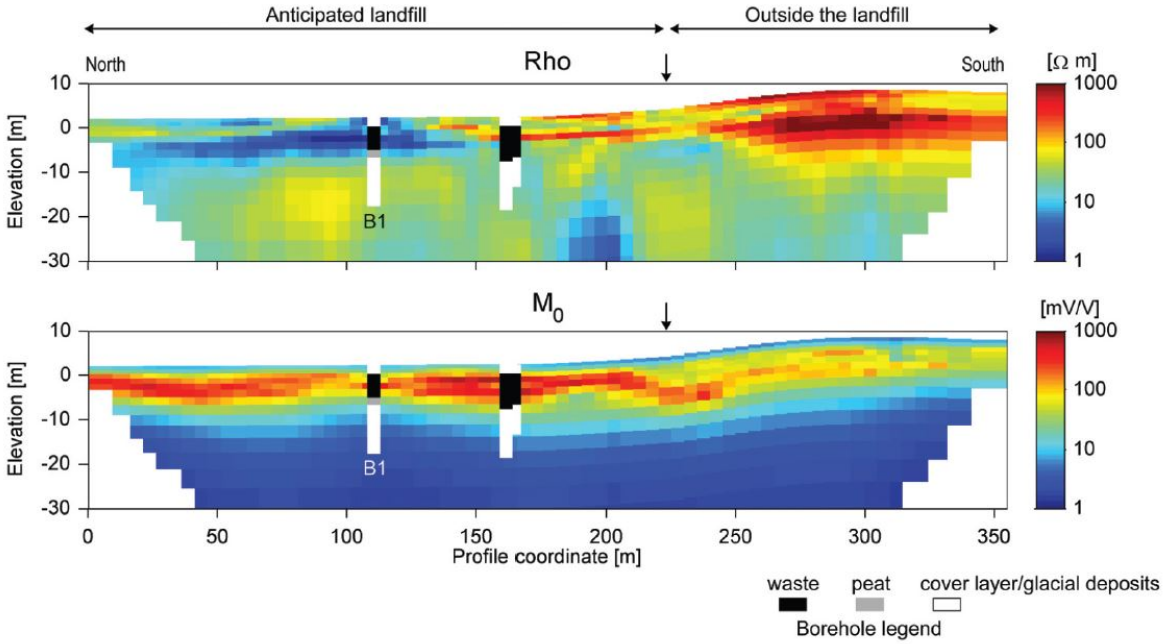

Figure 1.19 : *Section de résistivité (en haut) et de chargeabilité (en bas) après l'inversion (on constate la corrélation entre la chargeabilité élevée et les zones contaminées). D'après Gazoty et al. (2012).*

Un nouveau champ d'applicaton de la PPS concerne le suivi de transfert de CO_2 dans les sols. Kremer (2015) a trouvé qu'il y a des variations en phase de la résistivité complexe pendant l'injection de CO_2 dans le sous-sol. Ces variations sont considérables à haute fréquence tandis que les variations à basse fréquence sont moins prononcées. Mais l'origine de ce signal observé à haute fréquence n'est pas identifiée pour l'instant.

1.7.c Application dans l'archéologie

La grande sensibilité de la méthode de PP aux matériaux à conductivité électronique a permis de l'utiliser en archéologie et particulièrement en paléométallurgie (Florsch *et al.*, 2011,

2012 ; Günther et Martin, 2016).

La figure 1.20 d'après Florsch *et al.* (2012) montre un exemple de mesures de chargeabilité et de résistivité en 3D. Sur cette même figure, nous constatons la capacité de la PP à détecter la zone contenant des particules semi-conductrices (de la magnétite en l'occurence). Ainsi, le volume des scories sur ce site archéologique a été estimé sur la base de la relation entre la chargeabilité et la concentration des particules métalliques dans le milieu.

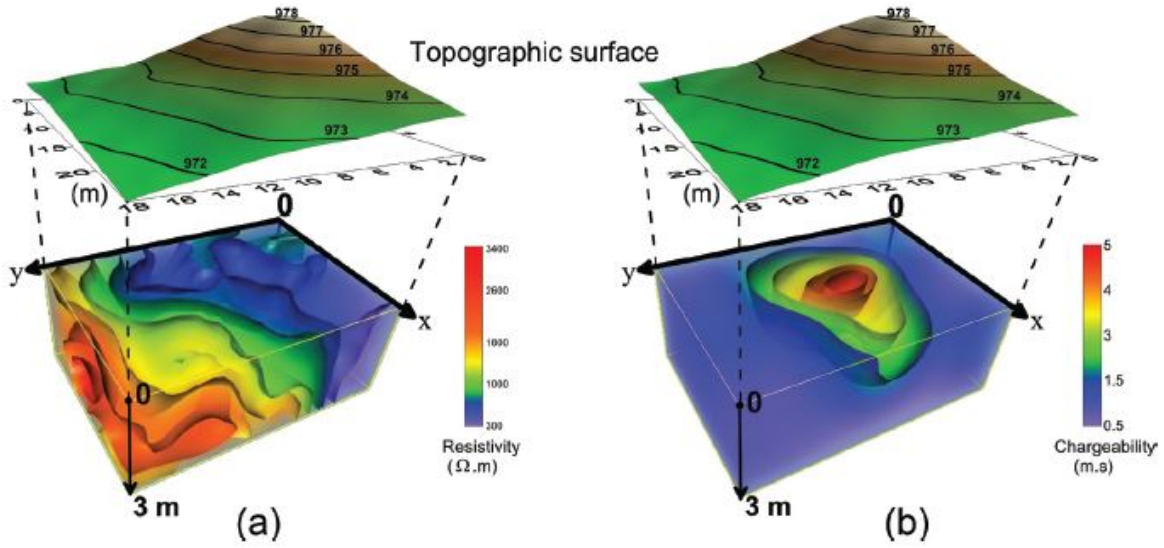

Figure 1.20 : *Résultats des mesures 3D de résistivité (à gauche) et de chargeabilité (à droite). D'après Florsch et al. (2012).*

1.8 Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons vu que différents processus physiques conduisent à la polarisation du milieu (soit séparation des charges). Cependant, nous avons constaté la difficulté de séparer des signaux de différentes sources (Madden et Marshall, 1959).

Divers modèles empiriques (par exemple le modèle Cole-Cole ou le modèle à phase constante) sont utilisés pour représenter et interpréter les données PPS, et ce bien que ces modèles soient simples et non explicatifs. Par ailleurs, différents modèles analytiques (semi-empiriques) ont été développés. Les avantages de cette dernière catégorie de modèles viennent de la possibilité de relier les résultats des mesures de PP avec des paramètres électrochimiques, pétrophysiques et/ou hydraulique du milieu. Grâce aux nombreuses études en laboratoire et aux modèles semi-empiriques, les applications de cette méthode sont de plus en plus nombreuses dans une plus grande variété de domaines (hydrogéologie, environnement, génie civil et archéologie).

Malgré les développements considérables apportés à la méthode, l'enjeu crucial reste d'identifier sûrement l'origine du signal mesuré. Cette importance vient du fait que notre interprétation de PP est dépendante de la source de ce signal. La partie haute fréquence du signal (> 1 kHz) illustre l'une des ambigüités : alors qu'à l'échelle de l'échantillon, nous pensons aujourd'hui que c'est la réponse diélectrique de la matrice, sur le terrain tout est masqué par des couplages, et la partie haute du signal a été, même récemment (mais à tort), qualifié de relever de la polarisation de Maxwelle-Wagner ou de celle des argiles.

Par ailleurs, deux hypothèses ont été introduites dans la littérature pour décrire la réponse diélectrique d'un milieu contenant des grains de semi-conducteurs (polarisation externe et interne des grains). Toutefois, à l'heure actuelle, il existe peu de modèles ambitieux complets qui pourraient décrire la réponse PP dans un tel milieu. Il faut, à ce titre, citer les articles récents de chercheurs travaillant autour d'André Revil (Revil *et al.*, 2015c,a ; Misra *et al.*, 2016a,b) et le travail de Gurin *et al.* (2015).

Dans ce contexte, nos propres contributions sont essentiellement expérimentales et numériques. Nous avons fait des mesures expérimentales pour analyser la réponse de tels milieux. Et pour aller plus loin dans l'interprétation physique des données obtenues, nous avons entrepris des simulations numériques du transfert des charges à partir des équations de Poisson-Nernst-Planck, en utilisant la méthode des éléments finis.

Chapitre 2

Mesures expérimentales selon différents types d'électrodes

Sommaire

2.1 Introduction à l'article 42
2.2 Article 43
2.3 Conclusion de l'article et perspective 58

Introduction

Les nouvelles applications de la polarisation provoquée spectrale dans différents domaines (environnement, pétrophysique et hydrogéologie) se sont développées pendant les deux dernières décennies. Malgré ces progrès, l'origine de la polarisation observée sur une large gamme de fréquences n'est pas complètement comprise. Dans ce chapitre, nous aborderons la question de l'origine de la composante dite haute fréquence du signal (f > 1 kHz). Les signaux aux hautes fréquences (f > 1 kHz) sont d'une importance particulière dans les applications environnementales. Par exemple, de nouvelles études ont montré la possibilité de détecter des transferts de CO_2 dans les sols à partir de variations de la phase mesurée aux hautes fréquences (Kremer *et al.*, 2016). Souvent, cette réponse a été attribuée à la polarisation de Maxwell-Wagner (la polarisation d'interface). Mais la phase à haute fréquence a parfois une grande amplitude et n'est peut-être alors pas liée aux propriétés diélectriques des composantes du milieu qui sont à l'origine de cette polarisation (voir section 1.5.d). De notre point de vue, il y a une dépendance de cette réponse à haute fréquence avec d'une part des réponses spécifiques des électrodes de mesures et d'autre part comme résultante de la conductivité complexe du milieu utilisé, du reste mise en évidence par des mesures au laboratoire sur l'eau du robinet.

En principe, dans la méthode électrique à courant continu, l'utilisation d'un quadripôle (ABMN) rend les électrodes de mesure (électrodes de potentiel) «invisibles». On observe cependant que l'influence des électrodes de mesure est toujours présente à différentes degrés, particulièrement en PP. LaBrecque et Daily (2008) ont montré l'influence du type d'électrodes de mesures sur la

résistivité apparente et la chargeabilité apparente pour des mesures temporelles.

D'autre part, dans le domaine fréquentiel, en «spectroscopie d'impédance» (résistivité complexe), on se rend compte que les mesures expérimentales utilisant soit des électrodes métalliques, soit des électrodes à polarisation constante (dites impolarisables) montrent que les électrodes de mesure ne sont pas neutres, avec une réponse fréquentielle complexe dépendante du type d'électrode. Il y a notamment un effet à haute fréquence (à partir de 1 kHz) superposé à la réponse diélectrique classique, ainsi que différents effets à des fréquences plus basses.

Ce travail a été conclu par un article dans lequel toutes les étapes de préparation, calibration et mesures sont bien détaillées. Cet article [1]est publié dans le Journal of Applied Geophysics.

2.1 Introduction à l'article

"Assessing the high frequency behavior of non-polarizable electrodes for spectral induced polarization measurements"

Dans cet article, nous avons étudié le problème de l'influence des électrodes de mesures sur la réponse spectrale du milieu et l'origine du signal à hautes fréquences (> 1 kHz).

Des mesures de la résistivité complexe sur l'eau du robinet sur une large gamme de fréquences ont été acquises en utilisant quatre types d'électrodes de potentiel (Inox, Ag/AgCl remplies par une solution saturée de KCl, Ag/AgCl remplies par mélange de KCl-agar-agar gel et Cu/$CuSO_4$). La réponse spectrale mesurée est comparée avec la réponse théorique de l'eau. La réponse théorique de l'eau est calculée à partir de la conductivité de l'eau (mesurée à l'aide d'une conductivimètre) et de la permittivité diélectrique de l'eau (ε_r=80).

L'appareil de mesure a été calibré et testé en utilisant un circuit électrique de réponse connue. Le potentiel intrinsèque de chaque électrode utilisée est enregistré pendant deux heures et la différence de potentiel entre chaque paire d'électrodes est calculée. Ces expériences permettent de choisir les électrodes les plus stables (potentiel sans dérive temporelle) pour les mesures ultérieures.

Les résultats des mesures spectrales montrent des effets similaires à haute fréquence, mais dépendant aussi du type d'électrode et de la conductivité du milieu. Généralement, la phase mesurée est plus élevée que la phase théorique à haute fréquence. Par conséquent, un modèle basé sur un circuit électrique équivalent est proposé pour séparer la réponse du milieu de la réponse liée aux électrodes de potentiel.

1. Assessing the high frequency behavior of non-polarizable electrodes for spectral induced polarization measurements.

2.2 Article

Assessing the high frequency behavior of non-polarizable electrodes for spectral induced polarization measurements

Feras Abdulsamad[1,*], Nicolas Florsch[1,2], Myriam Schmutz[3], Christian Camerlynck[1]

[1] Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619 Metis, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

[2] Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, UMI 209 Ummisco, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

[3] Bordeaux-INP, ENSEGID, EA4592, 1 allée Daguin, 33607 Pessac, France.

[*] Corresponding author

Email address: feras.abdulsamad@upmc.fr

Abstract

During the last decades, the usage of spectral induced polarization (SIP) measurements in hydrogeology and detecting environmental problems has been extensively increased. However, the physical mechanisms which are responsible for the induced polarization response over the usual frequency range (typically 1 mHz to 10-20 kHz) require better understanding. The phase shift observed at high frequencies is sometimes attributed to the so-called Maxwell-Wagner polarization which takes place when charges cross an interface. However, SIP measurements of tap water show a phase shift at frequencies higher than 1 kHz, where no Maxwell-Wagner polarization may occur. In this paper, we enlighten the possible origin of this phase shift and deduce its likely relationship with the types of the measuring electrodes. SIP Laboratory measurements of tap water using different types of measuring electrodes (polarizable and non-polarizable electrodes) are carried out to detect the origin of the phase shift at high frequencies and the influence of the measuring electrodes types on the observed complex resistivity. Sodium chloride is used to change the conductivity of the medium in order to quantify the solution conductivity role. The results of these measurements are clearly showing the impact of the measuring electrodes type on the measured phase spectrum while the influence on the amplitude spectrum is negligible. The phenomenon appearing on the phase spectrum at high frequency (>1 kHz) whatever the electrode type is, the phase shows an increase compared to the theoretical response, and the discrepancy (at least in absolute value) increases with frequency, but it is less severe when medium conductivity is larger. Additionally, the frequency corner is shifted upward in frequency. The dependence of this phenomenon on the conductivity and the measuring electrodes type (electrode-electrolyte interface) seems to be due to some dielectric effects (as an electrical double layer of small relaxation time formed at the electrodes interface). Therefore, this dielectric response should be taken into account at high frequency to better analytically separate the medium own response from that linked to the measuring electrodes used. We modelled this effect by adding a capacitance connected in parallel with the traditional equivalent electric circuit used to describe the dielectric response of medium.

Keywords: *spectral induced polarization, phase shift, high frequency effects, non-polarizable electrodes, measuring electrodes..*

Introduction

While the induced polarization method is still widely used in mineral exploration (e.g. Pelton *et al.*, 1978 ; Luo et Zhang, 1998), it is today currently used for engineering and environmental

studies, mapping of polluted area and for detecting organic contaminated zones (Vanhala *et al.*, 1992 ; Slater et Lesmes, 2002b ; Gazoty *et al.*, 2012). In addition, it is used in hydro-geophysical application to calculate the hydraulic conductivity of subsurface formation (Binley *et al.*, 2005 ; Hördt *et al.*, 2007 ; Revil et Florsch, 2010). In parallel, the complex impedance is used in biomedical engineering in similar frequency range (Schwan, 1968 ; Ragheb et Geddes, 1991).

So far, the physical mechanisms responsible for the induced polarization over the frequency range are not completely identified. Numerous mechanisms are able to generate the observed effects. The most involved mechanisms are (i) electrochemical polarization mechanism that corresponds to reversible electrochemical process and diffusion process (Zonge, 1972 ; Luo et Zhang, 1998) which take place at low frequency, and (ii) interfacial polarization mechanisms, which is also called Maxwell-Wagner polarization (Vinegar et Waxman, 1984 ; Lesmes et Morgan, 2001 ; Tabbagh *et al.*, 2009) which take place at higher frequencies (generally over 1 kHz). Among the models used to study these mechanisms, electrical circuit analog which consists of resistors and capacitances are found useful. In this frame, each element of the circuit represents a physical phenomenon. The electric double layer may be simulated by the association of one capacitance C_{dl} with a resistance r_{ct} (charge transfer resistance across the electric double layer), whereas the diffusion effects at low frequency caused by the electrochemical polarization mechanism in the presence of metal-electrolyte interface could be presented by a Warburg impedance Z_w (Merriam, 2007).

Furthermore, the problem of using noble measuring electrodes, which do not affect the measured electrical potential, goes back to the early days of using the geoelectrical method in geophysical prospecting (Schwan, 1968). The effects of the measuring electrodes type on the apparent resistivity and the apparent chargeability measured in time domain induced polarization measurements were studied and proved by LaBrecque et Daily (2008). From their measurements using direct current on tap water only, and on sand saturated with tap water, they found that, the errors in chargeability and in resistivity depend on the electrode type, and the measurements discrepancies depend on the electrode chemical properties. The discrepancies were lower in tap water case than the one with saturated sand. Furthermore, the influence of the type of measuring electrodes on chargeability is higher than on resistivity, and that is expected due to the weaker measured signal in chargeability measurements when signal to noise ratio is low.

On the other hand, spectral induced polarization (SIP) was extensively developed in laboratory, thanks to the possibility of carrying out measurements in a wide-frequency range without signal pollution caused by electromagnetic coupling. In order to acquire high quality data, both measurement devices and the sensors (electrodes) have to be well suited (Vanhala

et Soininen, 1995). Measurement devices, such as SIP Fuchs (Radic Reasarch Ltd) or SIP Zel (Zimmermann *et al.*, 2008) are adapted for both field and laboratory experiment measurements with high accuracy, but the electrode issue is still important and need more development to find the optimal electrodes which have a minimum impact on the measured potential.

The electrode issue concerns more specifically environmental and hydro-geophysics purposes where the measured phase is small ($\leq$ 10 mrad) (Zimmermann *et al.*, 2008) as noticed in many studies (Slater et Lesmes, 2002b ; Schmutz *et al.*, 2010).

The influence of both distance between the measuring electrodes and their inclination on the SIP measurements was studied by Vanhala et Soininen (1995). They found that the small distance (smaller than 5 cm) between the electrodes could produce a noise in the phase spectrum and that the tilt effect of non-vertical measuring electrodes decreases with increasing distance between them. Furthermore, the influence of the active geometry (surface of electrode-medium interface) of the measuring electrodes on the complex resistivity measured was studied by Riaz et Reifsnider (2010). They found that at high frequency the complex resistivity is not as dependent on active geometry as at low frequency.

In fact, our work here was focused on the dielectric effect that appears on the phase spectrum at high frequencies, and on its dependence with the type of measuring electrodes. The phase shift observed at high frequency is usually attributed to polarization mechanism which is called Maxwell-Wagner polarization (occurring when charges cross an interface). In water, the phase shift observed at high frequency is generally higher than that arises from the dielectric permittivity of water. The absence of Maxwell-Wagner polarization and coupling effects, leads us to think that another dielectric phenomenon occurs at the electrode-electrolyte interface (absorption, diffusion or/and electrical double layer). So in the first part we interpreted the high frequency effect as a dielectric phenomenon and in the second part we encapsulated this effect in an electronical equivalent circuit.

Therefore, series of SIP measurements using tap water were carried out by using different conventional types of measuring electrodes (polarizable and non-polarizable). Each of these electrodes has its own advantage and disadvantage regarding the accuracy and the usability in the laboratory or in the field.

As many other studies which aimed to test electrodes stability (Vanhala et Soininen, 1995) or to test the accuracy of SIP instruments (Zimmermann *et al.*, 2008), we used tap water as a medium in our study. The theoretical spectral induced polarization response of water could be calculated using the approximate value of the relative dielectric permittivity of water (ε_r=80) and the water measured conductivity.

Experimental setup

Complex resistivity measurements were carried out over the frequency range from 0.183 Hz to 20 kHz, using the SIP Fuchs III equipment developed by Radic Research (see http://www.radic-research.homepage.t-online.de/). The measurements have been performed by using tap water with different salinity concentration. Sodium chloride was used to change the conductivity and consequently the ions concentration in the medium. A plastic box with dimensions of 50 x 33 x 23 cm (LxWxH) was used as a sample holder, filled with 22 cm of water. Wenner configuration was used with electrode spacing of 10 cm. The current electrodes are made of stainless steel (Ag 316L), and fixed at the extremity of the device (30 cm apart). A low current was used to ensure linearity and to avoid too large current density in the medium.To check for repeatability, the SIP measurements were repeated five times over the mentioned frequency range; later the standard deviation was calculated at each frequency and presented as error on each frequency. Temperature, pH and the conductivity of the medium were measured in parallel. The pH of the medium varies between 7.62 and 7.92 depending on the salinity level. The temperature of the medium varies between 16.2 °C and 16.6 °C during the experiment. As the variation of the temperature is very small, no thermal correction has been applied on the complex resistivity measurements. The conductivity of the water was measured directly using a conductivity-meter (a WTW LF 340) which allows to calculate the water theoretical response, and to set the geometric factor, taking into account the position of the electrodes and the boundary conditions. In this way, the apparent real and imaginary measured amplitudes are correctly calibrated, while the apparent phase is independent of the geometric factor. Before starting the SIP measurements, a test of both the instrument accuracy and calibration was performed by using electric circuit of known response (Vanhala et Soininen, 1995 ; Titov *et al.*, 2010). The circuit components (resistors and capacitances), and their installation were chosen to give weak phase response (a few mrad) at high frequencies. The relative theoretical response is supposed to be close to that measured in tap water by different kinds of electrodes. Figure 2.1 shows the measured phase and the amplitude, and the theoretical electric circuit spectral response. The result shows the high accuracy of the instrument over the entire frequency range with error less than 0.1 mrad at low frequency (< 10 Hz) and less than 0.5 mrad at high frequency. This high accuracy used in our experiments excludes any impact of the instrument on the measured response.

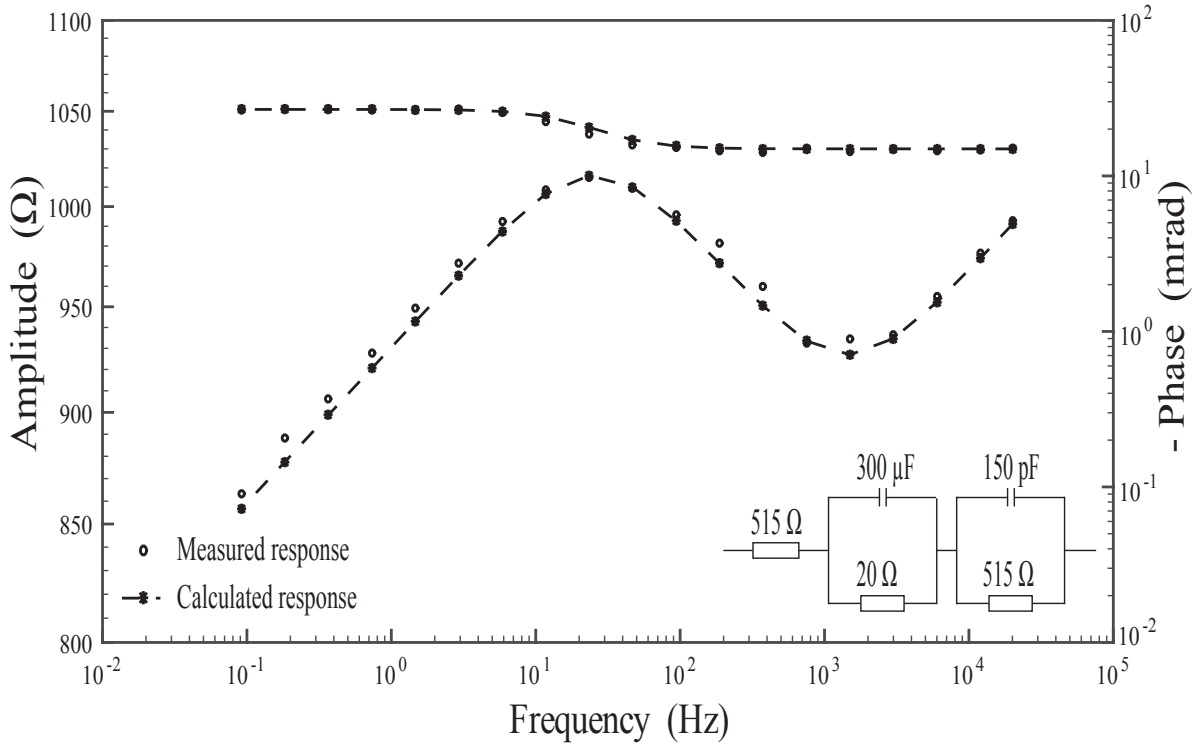

Figure 2.1 : *instrument accuracy test with the electric circuit used.*

Electrode preparation

To characterize the impact of the measuring electrodes on the high frequency phase shift, we tested various conventional electrodes (figure 2.2) usually used to carry out SIP measurements . Polarizable 316L stainless steel metal electrodes and three non-polarizable electrodes (Ag/AgCl filled with saturated KCl solution; Ag/AgCl filled with a mixed of KCl-agar gel; $Cu/CuSO_4$ electrodes) are used in this study. The non-polarizable electrodes are hand-made and prepared in our laboratory.

Ag/AgCl and $Cu/CuSO_4$ electrodes have the same conceptual schema which is presented in figure 2.3. They consist of a metal wire immerged in oversaturated electrolyte of the metal and a permeable ceramic between the medium and the electrode. One can notice that even with low permeable ceramics, a little electrolyte is released into the medium, which may affect the SIP measurements over time. We operated as quickly as possible to minimize this risk. The preparation of the Ag/AgCl starts by bleaching the silver wire during few hours and then the silver wire is connected to a 6 Volt battery and placed in KCl solution for ten minutes (electroplating gives the electrode more stability with time). After that, the wire is soaked in a saturated KCl solution. The use of agar gel to prepare non-polarizable electrodes is common to overcome the leakage problem during long duration experiments. Precipitation of Agar powder is

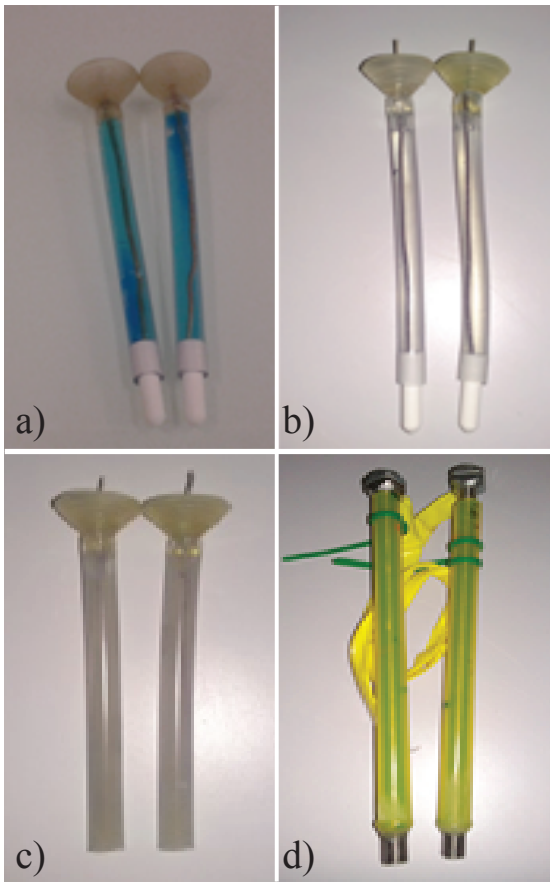

Figure 2.2 : *the electrodes used in our study, a) $Cu/CuSO_4$ electrodes; b) Ag/AgCl-KCl electrodes; c) Ag/AgCl-Agar-gel electrodes; d) 316L Stainless steel electrodes (with yellow plastic coating).*

forced using 1 mol/l KCl solution. The agar gel is a good conductor without any polarization effects, and its use has already been described for polarization studies (Scott, 2006 ; Hördt et Milde, 2012). Moreover, solidified Agar gel avoids the use of porous ceramic.

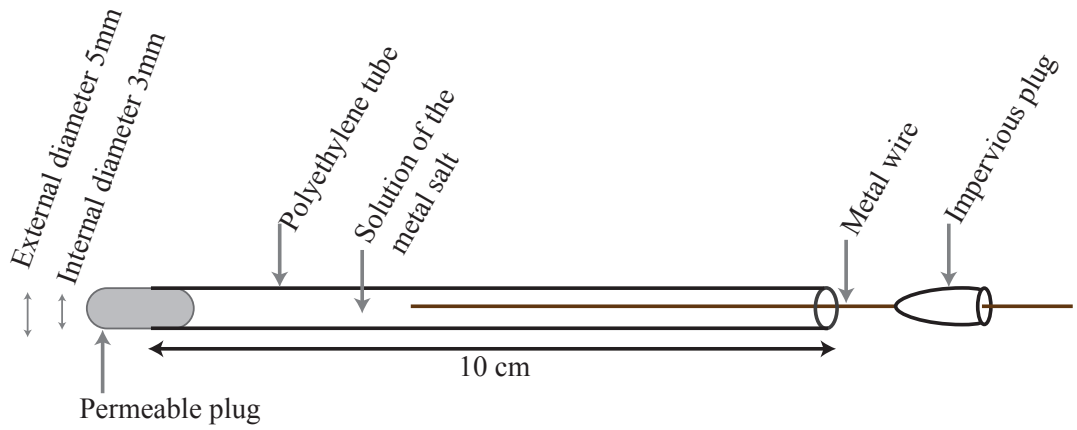

Figure 2.3 : *outline of the non-polarizable electrode.*

Since the electrodes pairs are built up following the same process, the DC potential

difference between them will be very close to zero. For this reason, we may consider that they are non-polarizable (or more objectively, a constant weak differential polarization within each pair). In such a configuration, the measured data should not be affected by the presence of measuring electrodes and then the response should not depend on the electrode.

After preparing the non-polarizable electrodes, all electrodes (metal and non-polarizable) were placed in a water tank to measure the self-potential of each electrode type during 2 hours, using a recording digital multimeter (Keithley 2701 Multimeter). Figure 2.4 (left) shows example of self-potential values measured in the electrodes used in this study. Later the potential difference between each pair of electrodes was calculated and presented in figure 2.4 (right). This electrode monitoring shows that non-polarizable electrodes have more stability with time and lower self-potential values than the stainless steel electrodes (usually used in field measurements) in correlation with the results of Vanhala et Soininen (1995) and Dahlin *et al.* (2002). The Ag/AgCl electrodes show the lowest self-potential and the best stability over time, with potential difference between electrodes less than 1 mV. The $Cu/CuSO_4$ electrodes have the same trend of stability over time and the potential difference is around 1 mV, but we notice also that there are some more or less 40 min transients, may be due to electrode leakage. The Ag/AgCl filled with KCl-agar gel electrodes show high variation over the time at the beginning (2 hours after preparation) before reaching electrical stability and potential difference close to 1 mV at least 3 hours after their preparation. It is therefore recommended to use these electrodes only a few hours after preparation. The stainless steel electrodes have the highest charge-up and no stability over the time, where the potential difference for the electrodes pair increases with time up to 12 mV at the end of monitoring.

Results and discussion

The complex resistivity measurements of tap water show a phase shift at high frequency for all the measuring electrodes types. In order to assess the own phase shift we compare the results of our measurements with the theoretical water spectral induced polarization response. The theoretical dielectric response of the medium could be calculated by using the following equations 2.1 and 2.2:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r \tag{2.1}$$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega)} \tag{2.2}$$

where $\sigma(\omega)$ and $\rho(\omega)$ are respectively the complex conductivity and the complex resistivity, σ_0 is the DC conductivity, j is the imaginary unit, ε_r is the relative dielectric permittivity, and ε_0 is

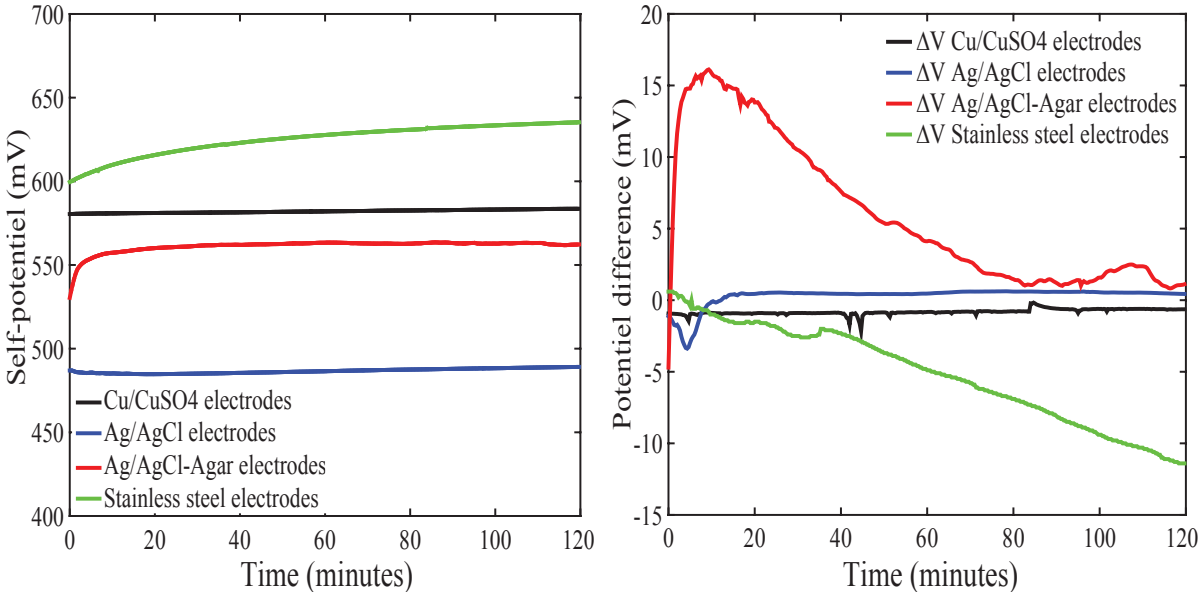

Figure 2.4 : *left) electrode self-potential. Reference electrode is a NaCl-type Pb-$PbCl_2$ electrode (Petiau, 2000); right) potential difference for each electrode pair type. Origin time corresponds to 1 hour after electrode preparation.*

the free space permittivity and its value is 8.854 10 E-12 F/m. By using the water conductivity measured with the conductivity-meter and using the approximate value of the relative dielectric permittivity of fresh water $\varepsilon_r = 80$, we get the theoretical response of water over the frequency range of our measurements (Vanhala et Soininen, 1995 ; Zimmermann *et al.*, 2008).The measured instrumental phase $\varphi(\omega)$ is defined as the ratio between real and imaginary components of the complex resistivity, whereas the theoretical phase could be calculated from equation 2.3:

$$\varphi(\omega) = -\frac{\omega\varepsilon_r\varepsilon_0}{\sigma_0} = -\omega\varepsilon_r\varepsilon_0\rho_0 \tag{2.3}$$

where $\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0}$ is the DC resistivity. Figure 2.5 shows the amplitude and phase spectra of the complex resistivity (corresponding to 18 Ωm water resistivity) obtained by using the four different pairs of electrodes mentioned above. All measured amplitude are close to the expected response with a satisfying repeatability, whereas the phase measured showed more variation over the frequency range especially at high frequencies. The phase measured by non-polarizable electrodes shows very small variation over the low frequency range (0.183 Hz to 1 kHz), while the one that is measured by stainless steel electrodes over the same frequency range shows larger variation. However, this result was expected because of the instability behavior of these electrodes showed by the self-potential difference record. It is therefore recommended to use non-polarizable electrodes over the whole frequency range (figure 2.5).

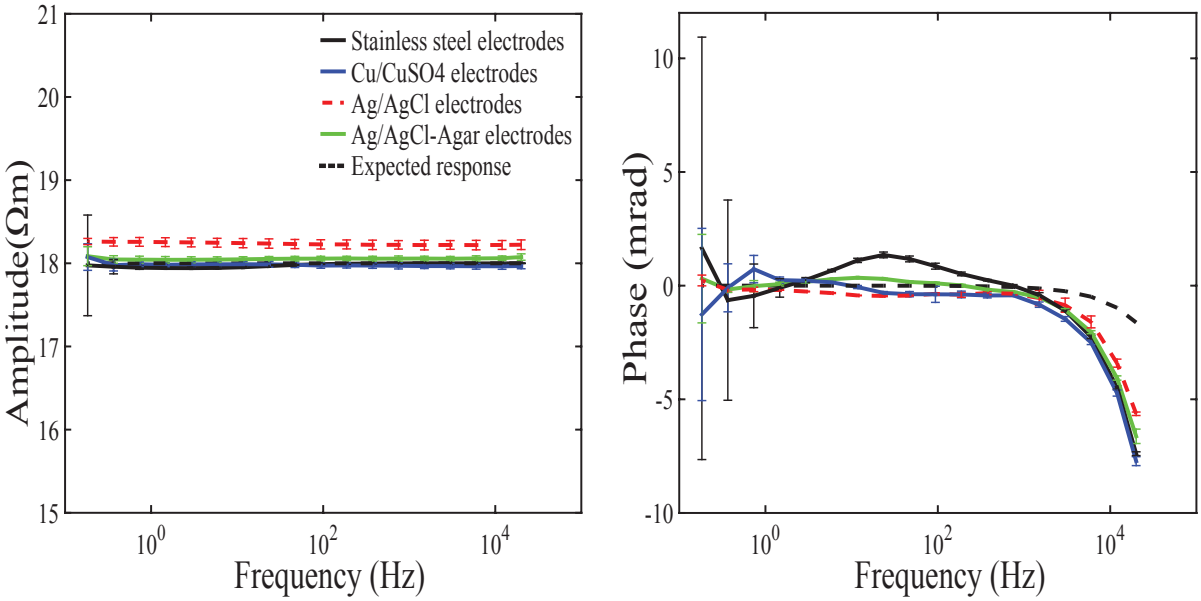

Figure 2.5 : *amplitude (left) and phase (right) of the water complex resistivity by using four types of electrodes.*

However, the phases at high frequencies (> 1 kHz) are larger than expected for the four electrode types. For instance, the phase relative to the Ag/AgCl electrodes is found three times larger than the theoretical phase within the high frequency range (> 1 kHz). Hence, these measurements should be linked to a relative dielectric permittivity 3 times larger than the water relative dielectric permittivity. By comparing the phase measured over the last frequency decade (1 kHz – 20 kHz) with metal and $Cu/CuSO_4$ electrodes, we notice that the respective phases are very close despite the difference in electrodes nature. Through the contact resistance of the stainless steel electrodes might be notably lower than the one of the porous ceramic $Cu/CuSO_4$ electrodes, it is likely that the contact quality is not a major causing the high frequency trend. Figure 2.6 illustrates the phase measured at three salt concentrations (corresponding to 18, 10 and 5 Ωm water resistivity) when using Ag/AgCl electrodes and $Cu/CuSO_4$ respectively. One observes a dependence of the high frequency response on water conductivity, and phase responses shift toward high frequency when water conductivity increases. When changing the medium conductivity by adding a little NaCl to remain within the given range (water resisitivity between 5 and 18 Ωm, meaning water conductivity less than 200 mS/m; for instance, see fig.1 Bouksila *et al.* (2008)), the relative dielectric permittivity remains unchanged, close to 80. While the measured phase shift is 3 to 5 times higher than the expected theoretical phase shift, therefore a change in water relative dielectric permittivity cannot be invoked as an explanation. Figure 2.7 shows the phase difference between the measured phase and the theoretical one calculated from equation 2.3 at the highest frequency (20 kHz) where the difference is higher. In all cases the

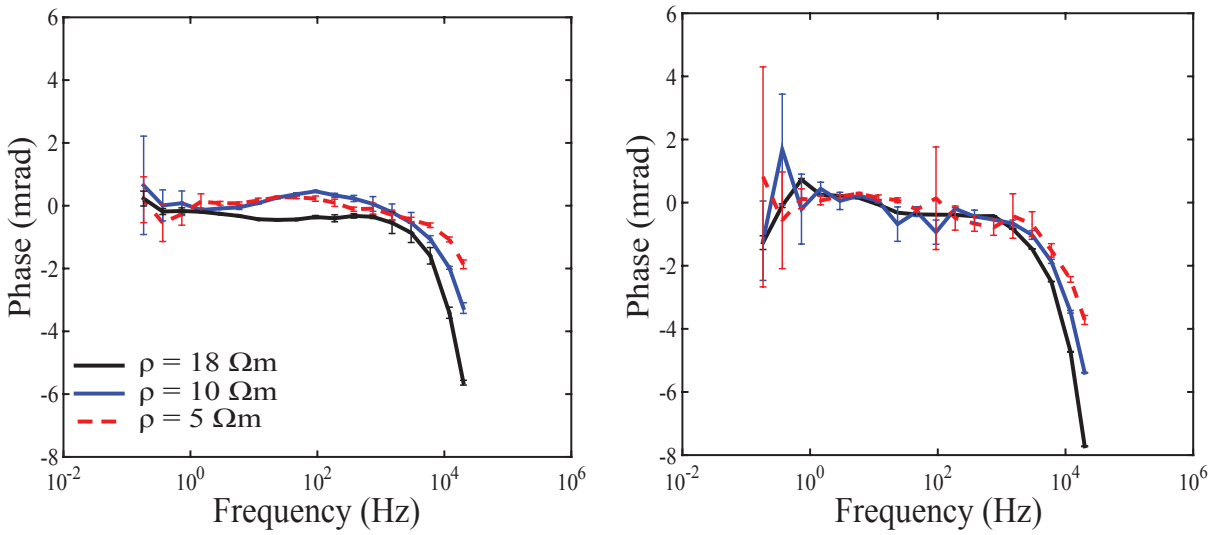

Figure 2.6 : *apparent phase measurements for the 3 salinity levels: left) Ag/AgCl electrodes; right) Cu/CuSO$_4$ electrodes.*

theoretical responses were calculated with the same relative dielectric permittivity $\varepsilon_r = 80$ and by changing the solution conductivity in the equation 2.3. Since no coupling effects are disturbing

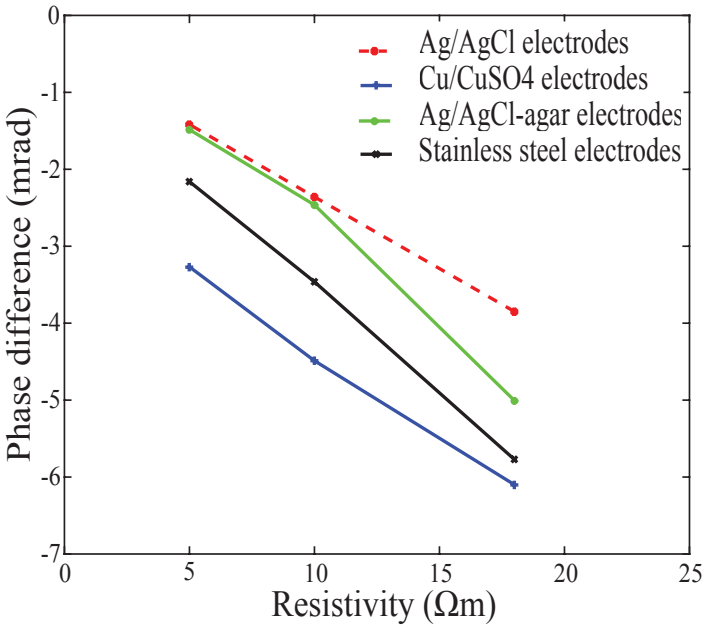

Figure 2.7 : *phase difference between measured and expected data as a function of the solution resistivity at frequency 20 kHz.*

the measurements, thanks to the laboratory box scale, (e.g. Ghorbani *et al.*, 2009a) and after checking with an accurcy test (figure 2.1), these observations from figures 2.6 and 2.7 could only be explained by the change of the electrochemical conditions at the electrode-electrolyte interface, where the ions concentration around the measuring electrodes had increased after

adding NaCl in the medium. That means that the electrochemical changes in the electrode vicinity impact the measure. Adsorption or diffusion of ions near the porous ceramic and/or the electrical double layer existing at the electrode-electrolyte interface are responsible for the additional effects measured at high frequency, that we call "dielectric" but just because it looks like dielectrical. Finally, the possible influence of the current density on high frequency effect was also studied, by using double and half of the initial current density used (360 mA) in our measurements. There is no remarkable influence on the phase measured when the current density varies between 180 mA to 720 mA.

Empirical modeling

The response of a traditional medium, as a soil sample, can be represented by one of the many empirical dielectric models (e.g. Debye model, Cole-Cole model or Cole-Davidson model). They are traditionally depicted by an equivalent electronic circuit (Marshall et Madden, 1959 ; Dias, 1972, 2000) The simplest equivalent circuit contains two parallel electric paths: the first path consists of a simple resistor which represents the pure ohmic conduction associated to a free ionic path (current path at low frequency or direct current), whereas the second path contains several electronic components (resistors and capacitances) which model the polarization effects of the medium associated with the metal or clay grains in contact with the pore electrolyte. The latter part of the circuit models the response of the medium in the SIP frequencies. Dias (2000) provides such a collection of equivalent circuits. One classical microscopic polarizable model and its equivalent circuit is shown on figure 2.8 (Dias, 2000).

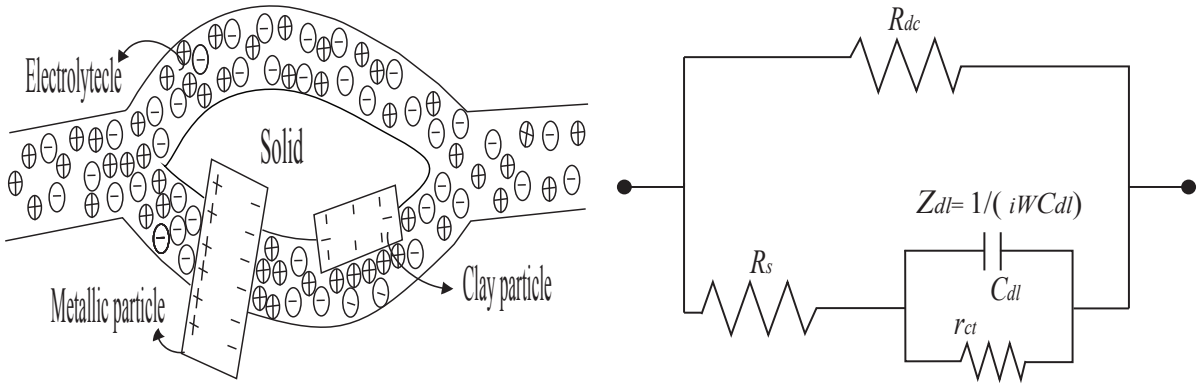

Figure 2.8 : *the electric paths in polarizable medium (left) and equivalent electrical circuit for a polarizable medium (right), (modified from (Dias, 2000)). Here C_{dl} is the electric double layer capacitance, Z_{dl} the complex impedance of the electric double layer, r_{ct} is the charge transfer resistance, R_s is the resistivity of the electrolyte filling the material and, R_{dc} is the sample resistivity in direct current.*

From the measurements of this study and other data sets (e.g. Joseph *et al.*, 2015), we notice the correlation between the effects at high frequency and medium resistivity. As long as the medium resistivity increases, the high frequency effect appears earlier on the frequency range (shifted to low frequency) and its amplitude becomes significant. Therefore, a model including the high frequency dielectric phenomena formed at the electrode-electrolyte interface (clearly linked to the measuring electrodes type) in the equivalent electric circuit should be sensitive to the total electric response of the medium, since the medium's electric response is related to the electrical and electrochemical properties of the medium. Figure 2.9 presents the equivalent circuit we propose to accommodate the "high frequency dielectric phenomenon", where it is modeled by a capacitance C_{hf} connected in parallel with the equivalent circuit of the medium response. The magnitude of this capacitance is small in order of nanoFarads. This model is a general model to fit the SIP measurements from medium contains different phases (solid and liquid).

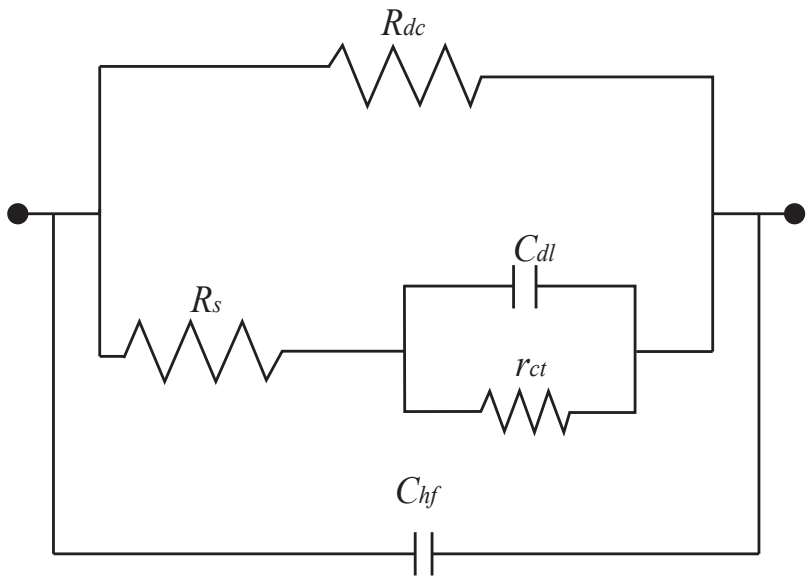

Figure 2.9 : *the equivalent electric circuit models the high frequency dielectric phenomenon where C_{hf} is a low value capacitance.*

Finally, in order to fit our data which are a special case of SIP measurements (the medium is a one phase medium), a simple circuit consists of resistance (R_{dc}) connected on parallel with a capacitance C_ε (($C_\varepsilon = \varepsilon_0 * \varepsilon_r$) which represents the dielectric response of the medium), could fit the medium theoretical response. Figure 2.10 shows the amplitude and phase fitting the Ag/AgCl electrodes in water with resistivity equals to 18.2 Ωm. At frequencies grater than 1 kHz, measured and modeled (from electric analog) phase curves are superimposed. At lower frequency (10 -1000 Hz), the fit is not so accurate with a small discrepancy of 0.3 mrad, which may be

linked to the filter 60 Hz (does not work well), but this frequency range is not targeted in this study.

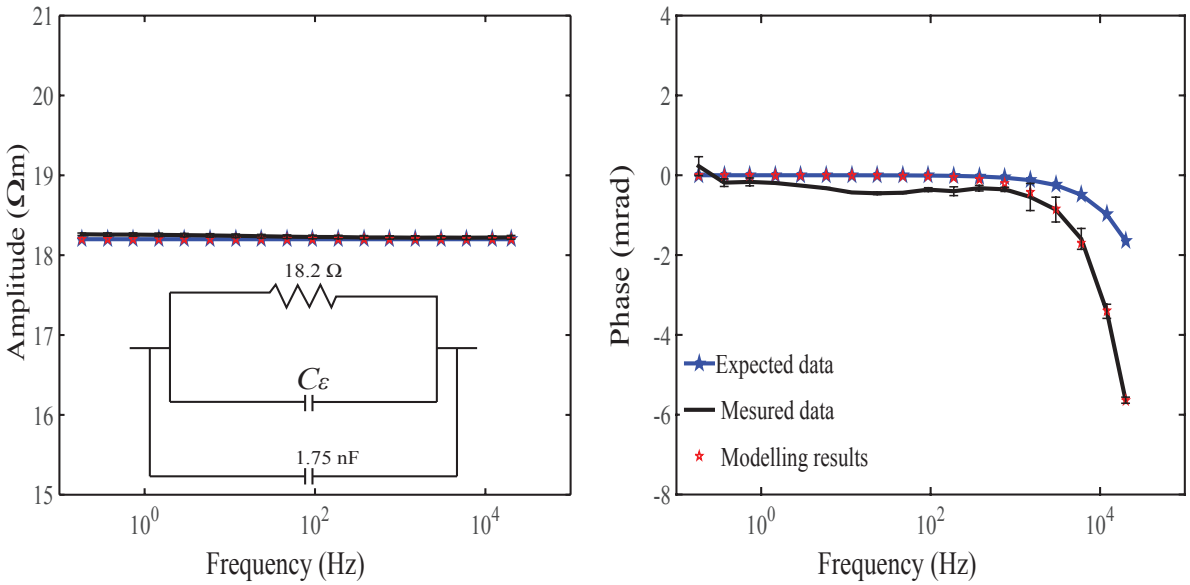

Figure 2.10 : *Modeling the measurements with Ag/AgCl electrodes. Water DC resistivity is 18.2 Ωm. Left) the equivalent electric circuit with adjusted values is shown and amplitude spectrum; right) phase spectrum.*

Conclusion

Once the instrument accuracy is checked and the stability with time of a set of 4 various built up electrodes verified, we observe a dependence of the response of the whole on the measuring electrode nature. The differences emerge in the high frequency part of the spectrum, saying above 1 kHz. It is the range where the IP response origin is neither consensual nor really understood yet. Actually, the "normal" permittivity of water, playing the role of the medium, impact this high frequency ($>$ 1 kHz) domain as well, but is typically 3 or 4 times smaller than the actual observed response. We get satisfactory data fits by assuming a superimposition of the response relative to the electric permittivity of the medium plus a contribution of the electrode which depends on the electrode nature. We can presume that the electrode/electrolyte double layer is responsible for that contribution, for which the theory must still be done. As a matter of fact, a capacitance just set in parallel with the measuring electrodes permits to fit the observation in a very satisfactory manner. It is equivalent to introduce the same electronic (fitting device) in parallel with the medium, but this approach is only opportunistic since we are supposed to measure only the medium response and not the electrodes which have only the role of sampling the potential within the medium. As far as the SIP or TDIP are concerned, it is useful to split the high frequency

response into these two contributions: one representative of the medium (and it generally assumes a relative permittivity of reasonable value), and the other relative to the electrode pair. This double contribution permits finally to take into account, -to accommodate for- the measuring electrode specific response when processing IP data, especially when processing high quality data at the lab scale as well as on the field, to finally correctly assess the chargeability, time constant of any and other IP parameters describing the investigated medium.

Acknowledgment

We wish to thank particularly Dr. A. Maineult for his very helpful availability, especially during the experimental phase of this study. We also thank anonymous reviewers for their helpful suggestions.

2.3 Conclusion de l'article et perspective

Dans cet article, nous avons présenté une évaluation du comportement des électrodes à polarisation constante («impolarisables») et polarisables sur large gamme de fréquence (entre 183 mHz et 20 kHz). Comme attendu, les électrodes impolarisables présentent des potentiels intrinsèques stables dans le temps ce qui permet d'obtenir des mesures stables à basse fréquence. Les électrodes impolarisables ($Cu/CuSO_4$ et Ag/AgCl) ont montré une bonne stabilité et un niveau de bruit à moins de 1 mV.

Mais généralement, les mesures de la résistivité complexe sur l'eau du robinet avec les quatre types d'électrodes testées montrent des réponses spectrales significativement différentes en particulier à hautes fréquences, dépendantes des électrodes de mesure. La phase mesurée était 3 à 4 fois plus grande que la phase attendue à haute fréquence (>1 kHz), et cette différence diminue avec l'augmentation de la concentration d'électrolyte (et donc avec la conductivité du milieu). Cet effet pourrait s'expliquer par la formation d'une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte.

Afin de vérifier cette hypothèse, un modèle basé sur un circuit électronique équivalent a été proposé pour séparer la réponse liée aux électrodes de celle du milieu à haute fréquence. Le montage comporte une capacité (représentant l'effet de la double couche électrique produite à l'interface électrode-électrolyte), en parallèle avec le circuit équivalant du modèle Cole-Cole, et peut reproduire le phénomène à hautes fréquences. La non-unicité de la solution pour ce montage équivalent constitue un problème difficile à résoudre.

Ce travail renforce la nécessité de prendre en compte (dans les modèles de PPS) l'influence des électrodes de mesure sur les résultats de polarisation provoquée spectrale. La dépendance des mesures spectrales de la résistivité complexe sur les électrodes d'injection doit être étudiée en tant que telle, afin d'identifier les meilleures conditions de mesure en particulier à hautes fréquences, ce qui est utile pour élargir la gamme de fréquence efficace en PPS.

Chapitre 3

Le signal PP sur un milieu contenant des particules semi-conductrices

Sommaire

3.1 Introduction à l'article 61
3.2 Article 63
3.3 Conclusion de l'article 88
3.4 Modélisation dans le domaine fréquentiel 89
3.4.a Méthodologie de solution en domaine fréquentiel 89
3.4.b Calcul de l'intensité du courant électrique : 91
3.5 Erreur d'interpolation sur le maillage 92
3.6 Validation du calcul : comparaison avec des données expérimentales 93
3.7 Résultats des modélisation dans le domaine fréquentiel 95
3.8 Conclusions 98

Dans ce chapitre, nous présentons nos travaux menés sur un milieu contenant des particules semi-conductrices. Dans ces travaux, des séries de mesures expérimentales ainsi qu'une simulation numérique ont été effectués, avec l'objectif de mieux comprendre l'origine du signal PP mesuré dans de tels milieux.

Le signal mesuré en PP dans un milieu contenant des particules semi-conductrices relève de la polarisation d'électrode. Ce type de polarisation est lié à la coexistence en contact des deux type de conductions : conduction électronique et conduction ionique (voir section 1.5.a).

A ce jour, deux hypothèses existent pour décrire le mécanisme de polarisation dans ce milieu :

1- la première théorie date de Wong (1979), où ce dernier a attribué la réponse observée à deux mécanismes : i) oxydation à l'interface électrolyte-métal, et ii) diffusion des charges mobiles dans l'électrolyte avec accumulation de ces charges à l'interface métal-électrolyte. Cette accumulation des charges opère à l'extérieur du grain de conductivité électronique. Résultat de cette accumulation de charges, un dipôle électrique se forme auteur des grains pendant l'injection de courant électrique, dont l'influence se porte bien à l'extérieur de la

particule. La redistribution des ions à leurs états initiaux va créer le potentiel secondaire mesuré en Polarisation Provoquée Temporelle (PPT).

Ainsi, dans cette première théorie, la diffusion des charges a lieu dans l'électrolyte poral, et par conséquent la relaxation est dépendante du coefficient de diffusion D (en m^2s^{-1}) des ions. Cependant, les résultats des mesures de Polarisation Provoquée Spectrale (associés au temps de relaxation τ) sur un milieu contenant des particules de semi-conductrices ne sont pas corrélés avec l'équation (3.1) :

$$\tau = \frac{a^2}{D} b \tag{3.1}$$

où b est une constante.

Cette équation importante en PP a été introduite par Schwarz (1962). Elle dit que le mécanisme de polarisation relie le temps de relaxation à la taille des grains a (en m) et au coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte. Le temps de relaxation observé est moindre que le temps de relaxation attendu en remplaçant le coefficient de diffusion de ions dans l'électrolyte et la taille des grains utilisée dans les mesures (Gurin *et al.*, 2015 ; Revil *et al.*, 2015a). Autrement dit, le temps de relaxation observé sur ce milieu correspond à une diffusion des charges plus rapide.

2- la deuxième théorie est introduite par Revil *et al.* (2015a,c). Cette nouvelle hypothèse est basée sur le fait que la conduction d'un semi-conducteur résulte des diffusions des charges (électrons et trous) dans le semi-conducteur. Ces trous et électrons se diffusent dans le grain semi-conducteur de la même manière que les ions dans l'électrolyte, mais avec un coefficient de diffusion notablement plus grande (3 à 4 ordre de grandeur) que celui des ions dans l'électrolyte. Dans cette nouvelle théorie, la diffusion des charges va créer un dipôle électrique porté par les grains semi-conducteurs.

Dans ce contexte, nous avons mené deux démarches, l'une est expérimentale et l'autre est numérique.

Tout d'abord, nous avons effectué de nouvelles expériences en laboratoire sur des échantillons non-consolidés de sable saturé contenant différents types de particules semi-conductrices. Quatre types de semi-conducteurs (graphite, pyrite, chalcopyrite et galène) sont impliqués dans cette expérience. Les effets de la taille des grains, de la concentration de minéraux dans le milieu ainsi que le type d'électrolyte et sa concentration ont été analysés. Pendant ces mesures expérimentales, l'amplitude et la phase de la résistivité complexe ont été enregistrées sur une large gamme de fréquences (entre 95.1 mHz et 20 kHz) à l'aide d'un SIP-FUCHS III. Par la suite, les deux

paramètres qui caractérisent un milieu polarisable (le temps de relaxation et la chargeabilité du milieu) ont été estimés et analysés.

Les résultats des mesures expérimentales ont montré la forte dépendance de la polarisation à la taille de grain et à la concentration d'électrolyte. Afin de lier ces observations à un phénomène physique réel, une modélisation numérique avec le modèle de Poisson-Nernst-Planck (PNP) a été réalisée. Ce modèle d'électromigration et de diffusion décrit la relation entre le potentiel électrostatique et la distribution des charges dans le milieu (en temps et en espace). Cette simulation peut apporter une amélioration de notre perception du phénomène de polarisation provoquée dans ce milieu.

Ce travail a été conclu par un article qui représente la partie expérimentale et les résultats de simulation numérique dans le domaine temporel ainsi qu'une introduction sur le modèle de Poissons-Nernst-Planck. Cet article est soumis dans le journal Near Surface Geophysics sous le titre : *Spectral induced polarization in a sandy medium containing semiconductor materials : study of the polarization mechanism.*

Ensuite, la solution des équations de PNP dans le domaine fréquentiel a été estimée en utilisant la théorie du courant alternatif. Les résultats de cette dernière simulation ont été comparés avec des données réelles.

3.1 Introduction à l'article

Dans cet article nous présentons les résultats des mesures expérimentales sur un milieu sableux saturé et non consolidé contenant des particules semi-conductrices, ainsi que les résultats de simulation numérique d'un modèle physique de transfert des charges (modèle de Poisson-Nernst-Planck).

Le milieu expérimental constitué de sable de Fontainebleau de taille de grain 0.1- 0.2 mm. La réponse de ce milieu saturé (sans particules semi-conductrices) a été mesurée. La polarisation a été trouvée négligeable dans la zone de fréquence importante dans notre étude (entre 0.1 et 1000 Hz). Après ce test de la réponse de l'encaissant, nous avons étudié la dépendance de la réponse spectrale de ce milieu (avec particules semi-conductrices) par rapport aux paramètres suivants :

- la taille des grains (de 0.315 mm à 8 mm).
- la concentration en semi-conducteur (concentration volumique de 0.33% à 6%).
- le type de l'électrolyte (KCl, $NaCl$ et Na_2SO_4).
- la concentration de l'électrolyte (entre 0.001 mol/l et 0.5 mol/l).

- le type de semi-conducteur (pyrite, chalcopyrite, galène et graphite).

Suite à ces mesures, nous avons constaté une dépendance forte du temps de relaxation selon la concentration d'électrolyte et la taille de grain (sachant que τ est un indice du mécanisme de polarisation du milieu).

Dans la deuxième partie de l'article, nous avons utilisé la méthode des éléments finis pour trouver une solution aux équations PNP, avec le logiciel Freefem++ (Hecht, 2012). Nous avons pris en compte la diffusion dans l'électrolyte ainsi que dans le grain de pyrite. La solution a été calculée pour une cellule carrée de 20μm, où un grain de pyrite de rayon 2 μm se trouve au centre de la cellule et est entouré par un électrolyte de chlorure de potassium. Nous avons fait le calcul pour différentes concentrations d'électrolyte. Les distributions du potentiel électrique et des charges en temps et en espace ont été estimées, et la courbe de décroissance de potentiel entre deux points a été extraite pour chaque concentration d'électrolyte. Ensuite le temps de relaxation a été ajusté et comparé avec les résultats des mesures réelles.

3.2 Article

Spectral induced polarization in a sandy medium containing semi-conductor materials : study of the polarization mechanism

(Cet article est soumis à Near Surface Geophysics, 2017 dans un Special Issue IP.)

Feras Abdulsamad[1,*], Nicolas Florsch[1, 2], Christian Camerlynck[1]

[1] Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619 Metis, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

[2] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, IRD, UMI 209, UMMISCO, Bondy, France

[*] Corresponding author

Abstract

Induced polarization (IP) is widely used for mineral exploration. In the presence of sulphides (more generally speaking : semi-conductors), the charge carriers inside particles are electrons and electron gaps. The mechanism of induced polarization is not fully understood in those cases. In order to improve our knowledge about the mechanisms controlling IP in such mediums, we carried out spectral induced polarization measurements on unconsolidated mineralized medium and performed a numerical modelling by using the Poisson-Nernst-Planck (PNP) equations set. Different types of semi-conductors (graphite, pyrite, chalcopyrite and galena) have been included in the experiments. The polarization effect of grain size, semi-conductor content as well as electrolyte salinity and type have been investigated at the lab scale. The experimental results showed that the chargeability or the frequency effect of the medium is a function of the mineral volume and it is independent of the electrolyte salinity and electrolyte type. Furthermore, the time constant (τ) is highly dependent on the grain size and the electrolyte salinity, while it is slightly dependent on the mineral type. These results are in agreement with the classical Wong's theory, but we assume here that no significant redox phenomenon does happen at the grain surface. The observed dependence of the chargeability and the time constant on the salinity could be explained by considering the semi-conductor grain as an electric dipole impacting the potential and consequently charge distribution in its vicinity. This dipole is generated inside the particle to compensate the primary electrical field and the whole particle is considered as a first approximation as a spherical boundary with a constant potential on it. The distribution of the charged particles in the zone around the electric dipole will respond accordingly to this boundary condition and is driven by the potential. Since the PNP equations are coupled, the potential depends on return on the resulting ions distribution therefore it could be used to explain the IP phenomena. The dependence of the relaxation time observed from experimental study is qualitatively consistent with that extracted from the numerical simulation performed with the finite elements method.

Keywords : *Spectral Induced Polarization, mineralized medium, semi-conductor, polarization mechanism, PNP equations, finite element method.*

Introduction

The phenomenon of induced polarization (separation of charge or storage of charge) has been discovered by Schlumberger (1930). It has extensively used in mining investigation (Pelton *et al.*, 1978 ; Van Voorhis *et al.*, 1973 ; Vanhala *et al.*, 1992). During the last decades, the spectral

induced polarization (SIP) has also been used in hydrogeology to determine the hydraulic conductivity (Titov *et al.*, 2010 ; Revil et Florsch, 2010 ; Revil, 2012) and in environmental studies (Vanhala *et al.*, 1992 ; Weller *et al.*, 1996 ; Schmutz *et al.*, 2010 ; Gazoty *et al.*, 2012).

In fact, as a result of IP effect, an electric double (or triple) layer is formed at the mineral-electrolyte interface. We distinguish between two cases according to the mineral type (non-metallic or metallic mineral). The first case is in presence of non-metallic minerals (e.g. quartz or clay minerals). These minerals are already negatively charged (Schwarz, 1962 ; Leroy et Revil, 2004). So in absence of external electric field, the grains of these minerals are coated by electric double layer (EDL) which consists of positive charges attracted to the grain to get the electric equilibrium (Schwarz, 1962 ; Vinegar et Waxman, 1984). Applying an external electric field will deform the distribution of charge in the EDL, and the charges in both fixed and diffuse layers will displace tangentially to the grain surface and the grain becomes polarized. The polarization of the EDL leads to frequency-dependent surface conductivity which controls the low frequency response of the medium (Schwarz, 1962 ; Lesmes et Morgan, 2001 ; Lesmes et Frye, 2001). In such non-metallic medium ; the effect of changing the electrolyte concentration was studied by Revil et Skold (2011) and Weller *et al.* (2011). They found that the chargeability increases when increasing the solution conductivity until reaching a saturated threshold which depends on mineral surface charge density, whereas τ is almost independent of the solution conductivity.

The second case is in presence of metallic minerals of electronic conductivity (e.g. ore, graphite or sulphide minerals like pyrite), normally these minerals are neutral (it is already in electrostatic equilibrium state). If these grains submerged in electrolytic conductivity medium (e.g., pore solution) and subjected to an external electric field, the charges in the electrolyte will migrate and accumulate at the metal-electrolyte interface (in absence of redox-activities (no faradaic current between both phases)). The motion of charge carriers are normal to the grain surface (Wong, 1979 ; Slater *et al.*, 2005). The accumulation of charges at both sides of mineral-electrolyte interfaces forms an electric double layer. The diffusion of the accumulated charges to their initial positions will create a diffusion current controlled by the ionic concentration gradient.

The polarization of EDL is dependent on the grain size and the chemical conditions at mineral-electrolyte interface. The known relationship (1) introduced by Schwarz (1962), is usually used to interpret and predict the relationship between the relaxation time (τ in s), the grain size (a in m) and the diffusion coefficient (D in $m^2\ s^{-1}$) is :

$$\tau = \frac{a^2}{D} b \tag{3.2}$$

where b is a constant.

However, this equation is applicable in non-metallic mineral (Leroy *et al.*, 2008 ; Revil et Florsch, 2010), but it is not applicable in a medium containing metallic mineral. Where the diffusion coefficient (calculated from the SIP measurements after replacing the grain size and the time constant deduced from the measurements) is larger in many orders of magnitude than that of the diffusion coefficient of charge in the electrolyte (Gurin *et al.*, 2013 ; Revil *et al.*, 2015c).

Revil *et al.* (2015a,c) presented a new approach to explain the mechanism of polarization in porous media with semi-conductor particles. In this new theory, the diffusion of charges and their accumulation take place inside the metallic grain. The diffusion coefficient from equation (3.2) found to be correlated with that of the charge diffusion in the semi-conductor. However, the model of Revil *et al.* (2015a,c) ignores the influence of the pore solution on the polarization mechanism (that means the time constant is independent of the pore water salinity). Gurin *et al.* (2015) presents a new analytical relationship to predict the relaxation time. This relation links the pore solution conductivity with the grain size and a constant called the specific surface (dependent on the mineral type). This model was later adopted to interpret the data in Hupfer *et al.* (2016).

On the other hand, the Poisson-Nernst-Planck (PNP) equation set is a physical model which includes the two major determinisms involved in electrolytic solutions (the charge concentration in the medium and the electric potential applied). In this model, Poisson's equation describes the electrostatic potential in the medium while the equation of Nernst-Planck describes the electro-diffusion of charge due to the gradient in electrostatic potential. The PNP model has been widely applied to simulate the diffusion of ions in electrolyte (Liu *et al.*, 2012 ; Schmuck et Bazant, 2015), in biological cell (Lu *et al.*, 2010 ; Zheng et Wei, 2011) and in semiconductors to simulate the diffusion of holes and electrons (Nikolaev et Gracheva, 2014). Furthermore, Finite element method (FEM) provide a good solution of differential equations, so it could be used to solve the PNP equations in 2D or 3D (Lu *et al.*, 2010) .

In this study, we aim to improve our understanding of the polarization mechanism in unconsolidated mineralized medium by links the experimental observations to a physical model.

Therefore, we carried out laboratory measurements on unconsolidated medium of fine sand contains semi-conductors particles. We studied the spectral response of this medium by varying the following parameters separately :

- semi-conductor content (volumetric content).
- semi-conductor grain size.
- electrolyte type (NaCl, KCl and Na_2SO_4 separately).

- electrolyte concentration (between 0.001 and 0.5 mol/l).
- semi-conductor type (graphite, pyrite, chalcopyrite and galena).

Then, a numerical simulation based on the Poisson-Nernst-Planck equations was performed by applying the finite elements solution suing the Freefem++ software.

Spectral induced polarization measurements

The phenomenon of Induced Polarization appears in heterogeneous medium where different types of conduction (electronic and electrolytic) are in contact. In such heterogeneous medium, displacement and accumulation of charges could take place at the metal-electrolyte interface. This phenomenon could be noticed in both time and frequency domains. In time domain, IP phenomenon manifest as a transient signal after the cut-off of an injected current, whereas in the frequency domain, this phenomenon appears as a frequency-dependent complex conductivity. The in-phase (or real part) of the complex conductivity describes the electromigration (conduction), whereas the quadrature (imaginary part) of the complex conductivity describes the reversible storage of electric charge (polarization) in the medium (e.g., Abdel Aal *et al.*, 2014 ; Revil *et al.*, 2015c). The inverse of the complex conductivity $\sigma(\omega)$ gives the complex resistivity $\rho(\omega)$ (e.g., Kemna *et al.*, 2000) :

$$\rho(\omega) = \rho' + \rho'' = |\rho| exp(-i\varphi) \tag{3.3}$$

$$\varphi = arctan\frac{\sigma''}{\sigma'} \tag{3.4}$$

$$|\rho| = \sqrt{\rho'^2 + \rho''^2} \tag{3.5}$$

where ρ' and ρ'' are the real and imaginary parts of the complex resistivity respectively, i is the imaginary number, ω is the angular frequency, φ is the phase angle and $|\rho|$ is the amplitude of the resistivity complex. The measured phase represents the phase angle between a sinusoidal electric current injected and the sinusoidal measured potential at each frequency, and it provides a direct information about the amount of polarizable material in the medium (Revil *et al.*, 2015c).

On the other hand, several phenomenological models (e.g., Cole et Cole (1941) and Davidson et Cole (1951)) have been developed to fit the complex permittivity or conductivity response of rocks and soils (Lesmes et Morgan, 2001). The Cole-Cole model of the complex resistivity (3.6) presented by Pelton et al. (1978) is widely used to model the IP response (Kemna *et al.*, 2000 ; Ghorbani *et al.*, 2009b ; Nordsiek et Weller, 2008) :

$$\rho(\omega) = \rho_0 \left[1 - M\left(1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^c}\right)\right] \tag{3.6}$$

where ρ_0 is the DC resistivity, M (dimensionless) is the chargeability and c (dimensionless) is a shape parameter (it describes the broadness of the relaxation time distribution or grain size distribution).

Although the capacity of these models to fit various experimental data (e.g., Pelton *et al.*, 1978), the physical and petrophysical meaning of some parameters included in the model are not clear (Titov *et al.*, 2002, 2010 ; Weller *et al.*, 2011 ; Gurin *et al.*, 2015). Therefore, the semi-empirical models have the advantage in interpretation because they link the SIP observations to physical or petrophysical parameters (Marshall et Madden, 1959 ; Schwarz, 1962 ; Wong, 1979 ; Binley *et al.*, 2005 ; Revil *et al.*, 2015a,c ; Gurin *et al.*, 2015). These models (semi-empirical) are more useful and provide mineralogical and textural information.

Furthermore, Pelton *et al.* (1978) showed that the most involved parameters which characterize the response of a polarizable medium are the chargeability (M) and the relaxation time (τ), whereas c (controls the phase shape) and ρ_0 (in Pelton's model) has less influence on the IP response of the medium. Later, the semi-empirical models used these two parameters to describe the medium response. The chargeability was used in semi-empirical models to calculate the metallic content (Revil *et al.*, 2015c ; Gurin *et al.*, 2015), while τ is usually used for mineral discrimination (Pelton *et al.*, 1978), to evaluate the grain size (Gurin *et al.*, 2013, 2015), to evaluate the pore throat diameter (Scott et Barker, 2003 ; Titov *et al.*, 2010) and/or predict the hydraulic conductivity (Binley *et al.*, 2005 ; Joseph *et al.*, 2015).

In order to simplify the discussion in this paper, we will discuss these two parameters (M and τ) in details. The chargeability of the medium could be calculated from the amplitude of the complex resistivity measured over wide frequency range (typically 1 mHz to 100 kHz) by using the equation :

$$M = \frac{\rho_0 - \rho_\infty}{\rho_0} \tag{3.7}$$

where ρ_0 and ρ_∞ are the low and high frequency limits of the resistivity respectively. The relaxation time could be estimated from the critical frequency f_{peak} (i.e., the frequency of the phase peak) as follow :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{peak}} \tag{3.8}$$

Materials and methods

Complex resistivity spectrum in a porous sand saturated medium contains semi-conductor mineral were acquired over a frequency range between 91.5 mHz and 20 kHz by using III SIP Fuchs (Radic Research, Germany) electrical impedance spectrometer. The host medium is a silica sand of Fontainebleau (consists of 98% silica-pure sand). The particle size of the background matrix varies between 0.1 and 0.2 (mm). The sample porosity ϕ is about 0.38 $\pm$ 0.02. The porosity was calculated from the water volume needed to fully saturate a known volume of dry sand according the following equation :

$$\phi = \frac{V_{water}}{V_{total}} \tag{3.9}$$

The measurements cell was a rectangular tank (with dimensions of 28cm long, 10cm wide and 10cm of height). A Wenner dispositive of 6.5cm spacing between electrodes was used. Non-polarizable electrodes of $Cu/CuSO_4$ were used to measure the potential difference ; whereas the current was injected via stainless steel (Ag 316 L) electrodes placed at the extremity of the dispositive. Figure 3.1 (left) represents the measurements cell and the dispositive used. In order

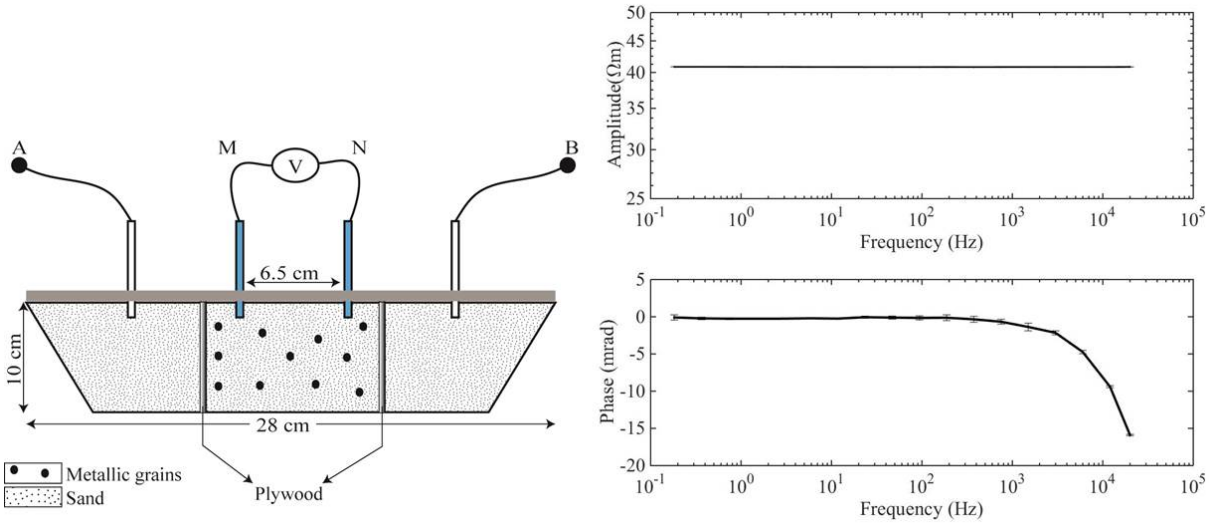

Figure 3.1 : *sample holder and the dispositive used (left), response of the medium saturated with tap-water in absence of metallic particles (right)..*

to test the accuracy of the instrument and to evaluate the capacitive coupling of the dispositive used, we carried out measurements on solutions of known conductivity (60, 90 and 166 mS/m). We found that the error at low and middle frequencies is negligible. The geometric factor was calculated later by using the amplitude measured by the spectrometer and the conductivity measured by conductivity-meter of three solutions. The calculated value of the geometric factor

was 0.145 ± 0.005 m. The potential electrodes were connected to pure resistance of 200 $M\Omega$, which prevents any leakage of the current into the measuring circuit Titov *et al.* (2002).

The spectral response of the medium saturated with tap-water (without semi-conductors) was measured to verify the polarizability of the medium (response of the background). Figure 3.1 (right) shows the measured phase and amplitude of the complex resistivity. We notice that the phase is negligible over the low frequency (< 1 kHz). Therefore, the response measured over this range will be totally attributed to the presence of the metallic particles, whereas the peak appears on the phase at high frequencies (> 1 kHz) is related to the heterogeneity at the electrode-medium interface (Abdulsamad *et al.*, 2016b).

After these prior measurements, we carried out SIP measurements on the medium described above after adding one type of the semi-conductors. The metallic particles are randomly scattered throughout the medium. Firstly, we changed the volumetric content of semi-conductors (between 0.5% and 18%), then the grain size was changed between (0.315 and 8 mm). In this experiment, we tested galena and chalcopyrite separately in a medium saturated by tap-water of conductivity 60 mS/m. Secondly, the influence of the electrolyte type ($NaCl$, KCl and $Na2SO_4$) and the electrolyte concentration (between 0.001 and 0.5 mol/l) were tested with (galena, chalcopyrite, graphite or pyrite) of the same volume (1% volume). For accuracy purposes, each measurement was repeated 4 times. The repeatability of the measurements showed high stability. The standard deviation was calculated and presented as error bars in the figures.

Results

Semi-conductor content

Figure 3.2 shows the amplitude and phase of the complex resistivity measured in presence of galena of different volumetric content at the same grain size (0.5 to 0.63 mm). The pore solution is tap water of conductivity 60 mS/m. On the amplitude spectra, we noticed that the amplitude of the complex resistivity decreases slightly with increasing the metallic content despite the little quantity of the mineral. On the other hand, the measured phase is very sensitive to metal content. Two things were noticed on the phase spectra. Firstly, as the mineral content increases, the magnitude of the anomalous phase response increases. Secondly, the frequency of the phase peak shifts slightly toward lower frequencies. That means (from equation 3.8) the relaxation time becomes longer at high content of metal in accordance with Pelton *et al.* (1978) in figure 5. We noticed the same trend on the measurements of chalcopyrite.

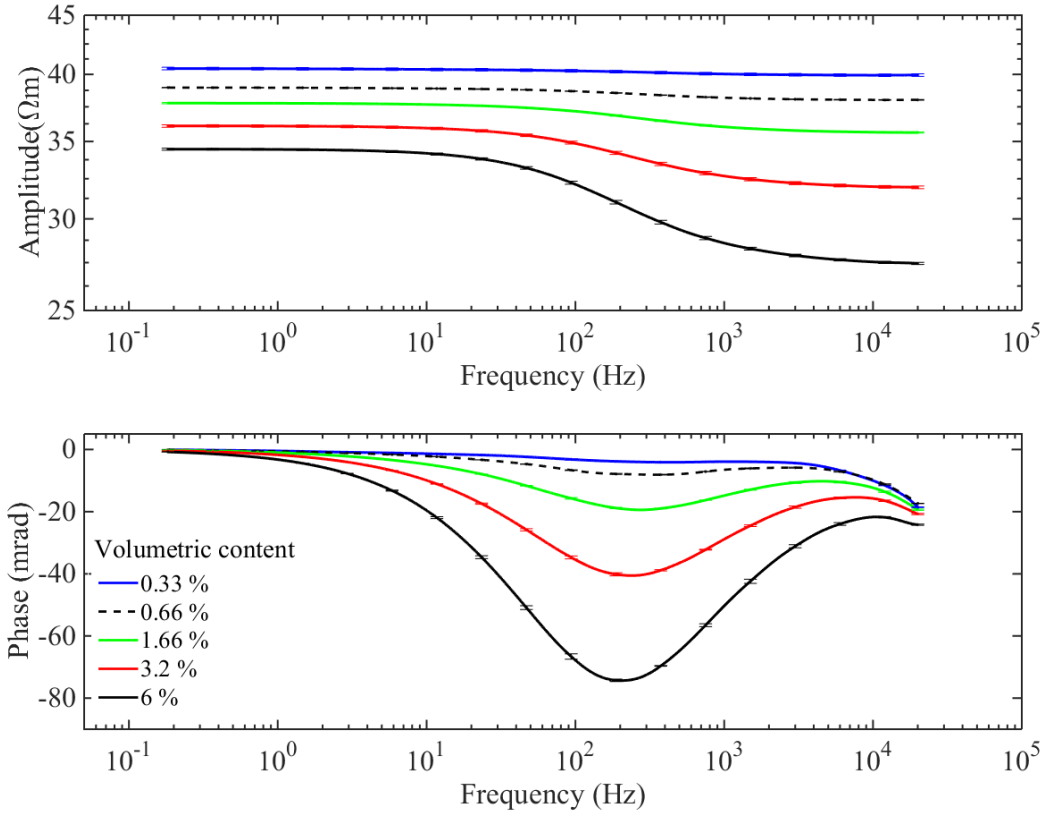

Figure 3.2 : *measurement of galena of grain radius 0.25 to 0.315 mm at different volumetric content. Tap water of conductivity 60 mS/m used as pore saturated solution. The error bars indicate the standard deviation of the measurements.*

Grain size

The influence of the grain size on the spectral response was evaluated by changing the grain size of the semi-conductors (galena and chalcopyrite) at the same volumetric content. Figure 3.3 (left) shows an example of the measurements of chalcopyrite at 0.66%. We noticed that the critical frequency at the phase spectra is shifted toward lower frequencies when increasing the grain size. That means the small grain size correlated with small relaxation time. Whereas the larger grain size produce IP effect of longer relaxation time. Figure 3.3 (right) shows the dependence of τ calculated from equation 3.8 versus the grain radius. By comparing the time constant of galena and chalcopyrite (for same grain size) at different salinity level we notice that, it is difficult to distinguish between these minerals by using the position of the phase peak or τ as index. On the other hand, decreasing the grain size increases slightly M (figure 3.3). These results were confirmed for different grain size for both minerals.

The shape of the phase spectra depends on the distribution of the particle radius as

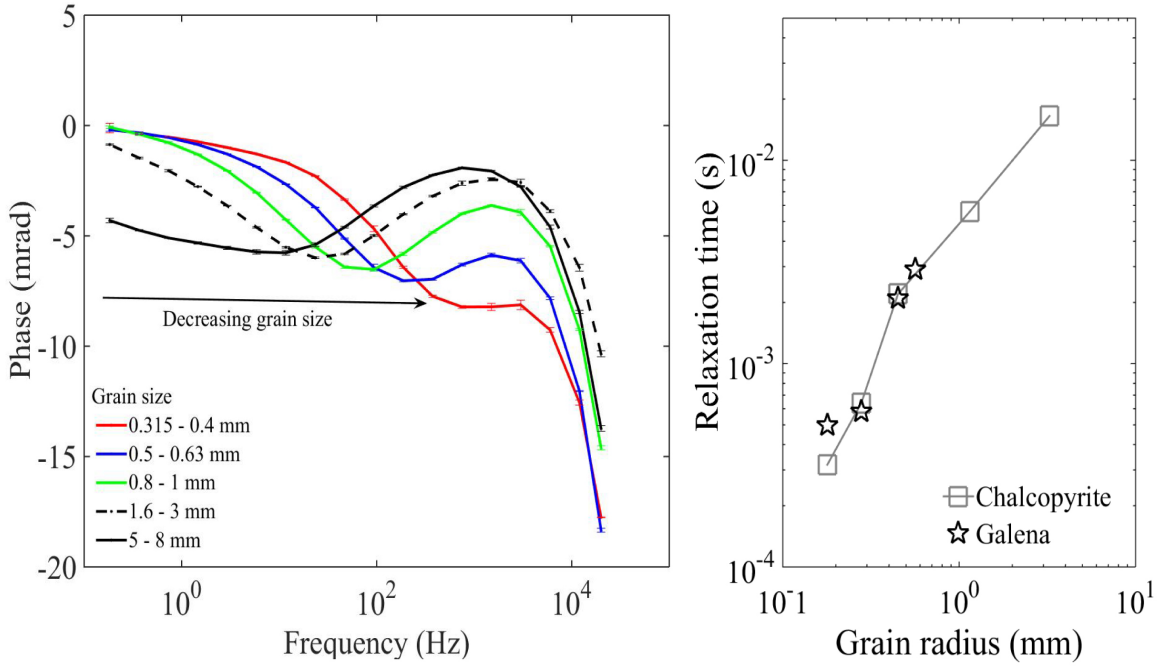

Figure 3.3 : *(left) measured phase of chalcopyrite at 0.6% volumetric content and different grain size, (right) relaxation time versus grain radius at solution conductivity 60 mS/m.*

mentioned above. The phase peak widens with a broader distribution of metallic particles radius. Using the Pelton model (equation 3.6), c exponent decreases from 0.67 with the 0.8–1 mm grain radius distribution down to 0.55 with the 5–8 mm distribution. A narrow distribution correlates with a larger c value (see appendix A). Fitting results also show that the c exponent lies between 0.0.55 and 0.77 higher than the exponent characterizing a diffusion-limited system equal to 0.5 corresponding to Warburg impedance. Furthermore, the galena exponent in (0.72 to 0.77) is slightly higher than the chalcopyrite exponent (0.55 to 0.69). Fitting results also show that the, grain radius decreasing increases slightly the chargeability m (for both galena and chalcopyrite).

Electrolyte type and concentration

The influence of the electrolyte type and concentration on SIP response were tested for four different semi-conductors (galena, chalcopyrite, graphite and pyrite). It was obviously noticed that, the amplitude of the complex resistivity was highly affected by increasing the electrolyte concentration. Therefore we will focus on the other parameters of Cole-Cole model (M, τ and c).

Figure 3.4 shows the chargeability versus the solution conductivity for three types of electrolytes. We noticed that, the electrolyte type has no significant influence on the chargeability and thus, no general trend or relation was observed. Similarly, changing the electrolyte concentration has a very slight influence on M, where M decreases slightly with increasing the electrolyte

concentration but it is still controlled by the volume of semi-conductors in the medium (the same volume of semi-conductors where used in the measurements of the figure 3.4, 3.5 and 3.6). Same observations have been found for all semi-conductors tested in this study. So M is independent of the mineral type.

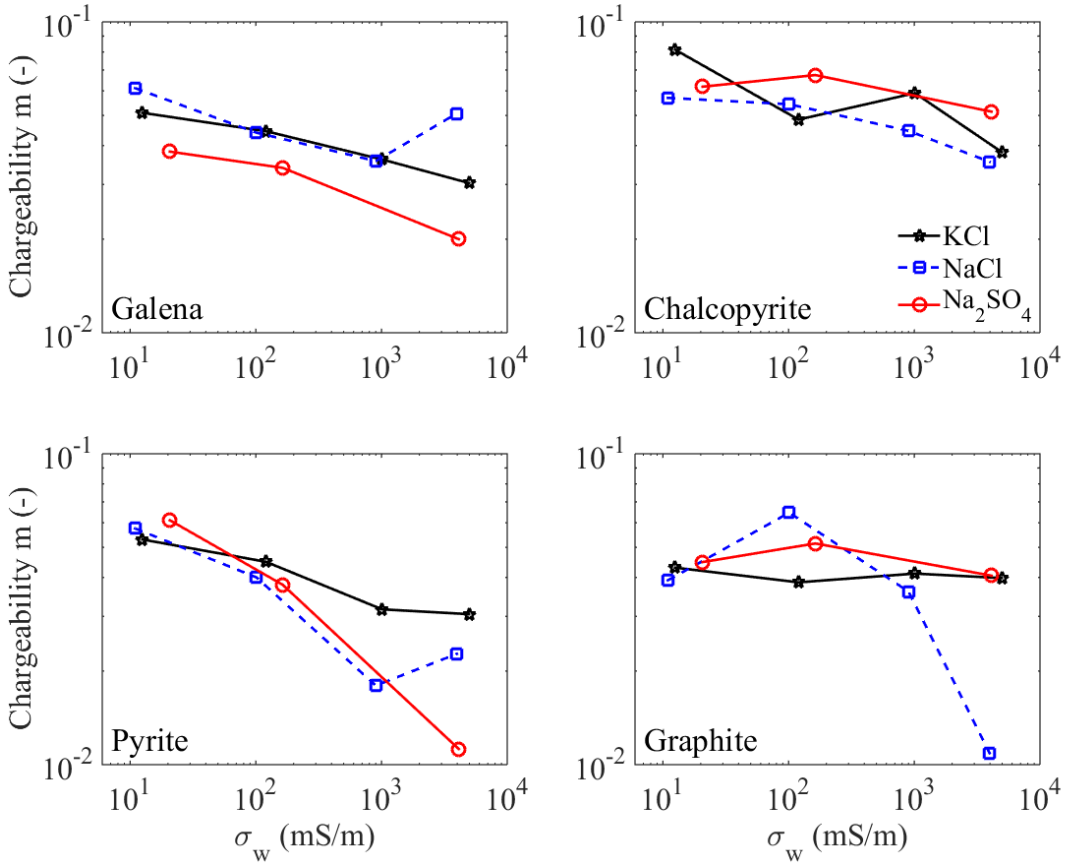

Figure 3.4 : *chargeability variations versus solution conductivity (σ_w) variations. (1% volume of semi-conductor).*

On the other hand, the effect of electrolyte concentration on the relaxation time is crucial. Figure 3.5 (left) shows the measured phase of graphite of grain radius 5 - 7.5 mm with KCl as electrolyte at different concentration. We could notice that the phase peak moves toward higher frequencies when the electrolyte concentration increases, whereas no remarkable change in the amplitude of the phase neither in the shape of the phase in the five cases of electrolyte concentration. Therefore, c is considered as constant (the same grain size distribution). Figure 3.5 (right) shows the solution conductivity versus the time constant calculated by using the equation (3.8).

Plotting relaxation time versus solution conductivity on logarithmic scale showed a linear relationship between τ and σ_w with a negative slope of 0.8 (s.m/mS), where the relaxation

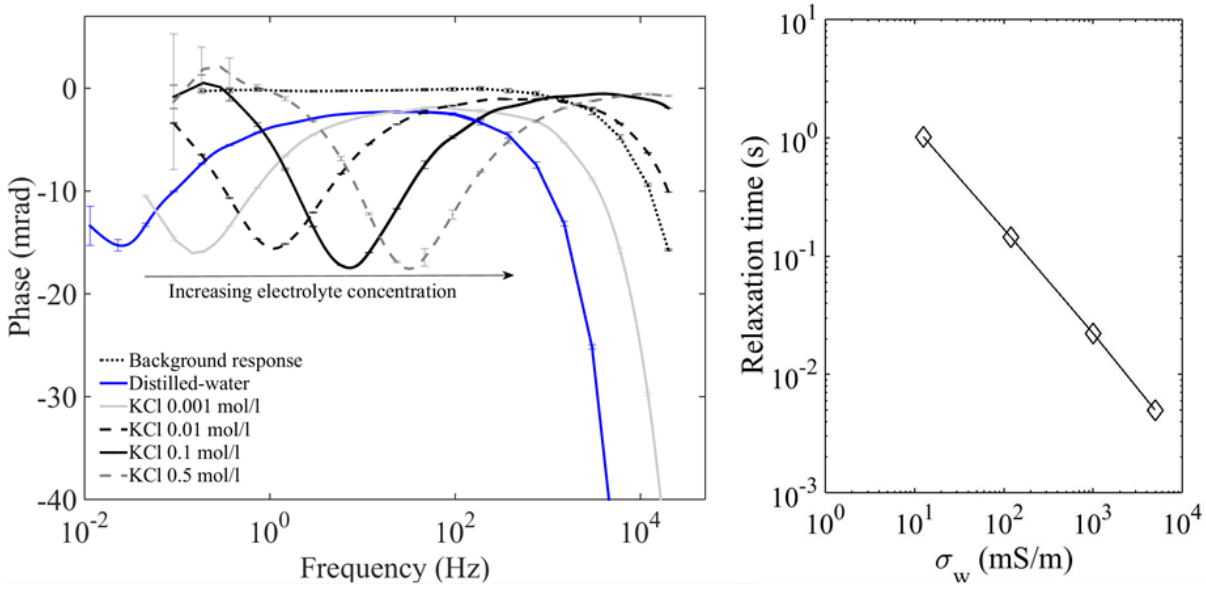

Figure 3.5 : *(right) the measured phase with 1% volume of graphite in KCl at different concentrations, (left) the relaxation time versus the solution conductivity.*

time decreases with increasing the electrolyte concentration in the medium and the trend is the same for all semi-conductors tested in this study (figure 3.6). We could extract the following relationship :

$$log_{10}(\tau) = -0.8 log_{10}(\sigma_w) + B \tag{3.10}$$

where B is a constant related to the grain size and the grain type.

Figure (3.6) shows the fitted model with the equation (3.10). We get good correlation in all cases except in case of pyrite and that due to the irregular distribution of the grain size which leads to the variation in the extracted relaxation time. The electrolyte type has also no influence on the relaxation time.

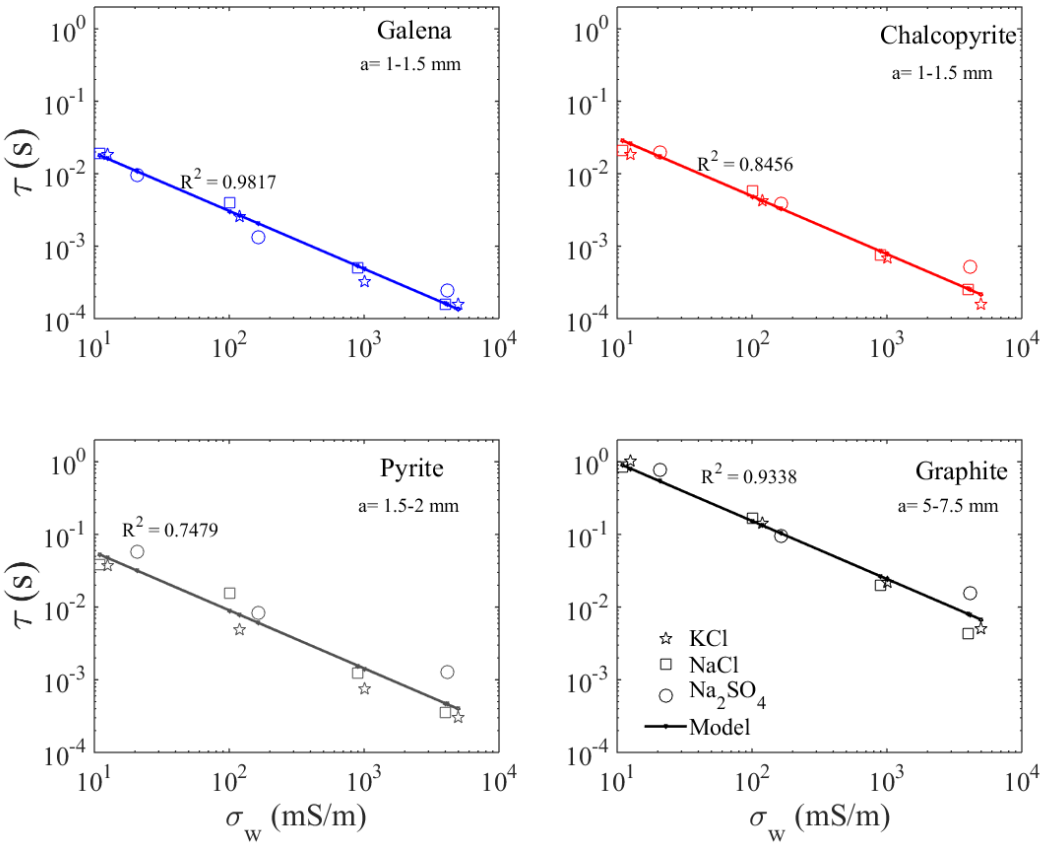

Figure 3.6 : *the relaxation time versus electrolyte conductivity ; solid line is the modelling fitted with the equation (3.10) using least squares method.*

Numerical simulation of the polarization phenomena in mineralized medium

The experimental analysis showed that the electrolyte concentration is an important parameter which affects directly the polarization mechanism. Therefore, linking these observations to a physical model which describes the charge flux in a representative medium could help us to improve our understanding of the polarization phenomenon attributed to charge diffusion in a mineralized medium. Such a physical model is already developed and called the Poisson-Nernst-Planck (PNP) equations.

a- Poisson-Nernst-Planck (PNP) equations

PNP equations describe the influence of an ionic concentration gradient and that of electric field on the flux of charge-carriers in the medium. Poisson's equation describes the distribution of the electrostatic potential in the medium. While, the Nernst-Planck equation describes the ions distribution (in time and in space) in the medium under the influence of an external electric field,

and it takes into account the dispersion caused by the Brownian motion (as set by Einstein's relationship) for each charge type as :

$$D = \mu K_B T/q \tag{3.11}$$

where D (m^2s^{-1}) is the diffusion coefficient, μ is the charge mobility, K_B the Boltzmann constant, T the absolute temperature, and q is the electric charge of the ion.

In the presence of several kinds of ions numbered (j), the PNP system is written as following :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_j}{\partial t} = \nabla\left(D_j \nabla c_j + \dfrac{D_j z_j e}{K_B T} c_j \nabla V\right) \\ \Delta V = -\dfrac{1}{\varepsilon}\displaystyle\sum_j z_j c_j e; \quad j = 1, 2, ...N \end{cases} \tag{3.12}$$

where c_j is the concentration of charge (j) (ions, holes or electrons), z_j valence of charge (j), e is the elementary charge, $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ the dielectric permittivity, ε_r is the relative permittivity of the material, ε_0 is the permittivity of free space, V is the electric potential, and N is the number of involved charge species (electron, hole, anion and cation).

The free charge density (ρ) in the medium is introduced in the Poisson's equation under the term of charge concentration as the following :

$$\rho = \sum_j z_j c_j e \tag{3.13}$$

b- Numerical solution of the PNP equations

The time dependent problem of the concentration which appears in the Nernst-Planck equation was solved by using the finite difference approximation in time based on the Euler's method, while the spatial discretization was performed by using the Finite element method. The final solution of the differential equations (3.12) (i.e., the weak formulation of the PNP equations (Lu *et al.*, 2010)) was later implemented by using free and powerful software Freefem++ [1] (Hecht, 2012). The concentration of each charge in the Nernst-Planck equation was defined by using a space function (the ions are defined in the electrolyte, while electrons and holes are defined in the grains. On the other hand, the electrostatic potential was defined over the entire domain (Ω).

In this paper, we solved the equations (3.12) for two kinds of ions (K^+ and Cl^-) and two kinds of charge carriers in semi-conductor (pyrite FeS_2). The numerical solution was calculated

1. (http://www.freefem.org/)

for a square medium of 20 (μm) with a grain of 2 (μm) radius in the center of the model.

The boundary conditions used to get the solution of the equation (3.12) are : 1- Dirichlet condition to inject a constant potential to the right and left sides of the model, 2- Neumann condition at the top and bottom of the model where we assume that no flux of charge is allowed out of the medium, and the normal derivative of potential is zero (this kind of boundary condition was imposed during the development of the weak formulation). Mathematically these conditions are formulated as follows :

1- Dirichlet condition : $V|_{left} = \frac{-V_0}{2}$.
$V|_{right} = \frac{V_0}{2}$.

2- Neumann condition : $\frac{\partial V}{\partial n} = 0$.

No boundary condition was imposed on the grain.

The mesh was designed to be very fine at the liquid-solid interface (where the solution changes quickly and the polarization phenomenon takes place).

Using the Drude's model (Bard *et al.*, 2012), the concentration of electrons and holes participate in the conduction in pyrite were calculated using the conductivity of the pyrite. Therefore, the semi-conductor grain will be presented in the model by its charge concentration, valance, permittivity dielectric and it is diffusion coefficient. Supposing that the electrolyte is fully dissociated and all ions participate in electric conduction. Table 1 shows material constants and simulation parameters used in our numerical simulation.

c- Modeling results

At the beginning of the calculation (at t $\leqslant$0), we have three assumptions :

1- The potential is zero everywhere in the medium (no external electric field).

2- Electrons and holes concentrations are equal and homogeneous in the semi-conductor grain

3- Cations and anions concentrations are equal and homogeneous out of the grain.

During the injection (T_{on}), the potential on both sides of the model have a steady and opposite potential (e.g., $\pm$ 0.001 V), and during T_{0ff} V=0. Iterative procedure was applied to ensure the stability of the potential solution over the time of calculation.

After applying an external potential, the grain is quickly getting a constant potential depending on its position in the medium. Figure 8 shows a 2D plan of the potential distribution resulted from our modelling of the PNP equations at two different time points (left) directly after the beginning of injection (0.03 μs) and (right) after 1.5 μs of injection. The particle is in

Tableau 3.1 : *Material parameters and constants used in the modeling*

Parameter	Value
σ_{pyrite}	$1000 Sm^{-1}$
$D_{electron} = D_{hole}$	$2.9 \times 10^{-5} m^{-3}$
$D_{K^+} = D_{Cl^-}$	$1.7 \times 10^{-9} m^{-3}$
$K_0 = Cl_0$	$10^{-3} to 0.5 mol/l$
$\epsilon_{water+KCl}$	80
ϵ_{pyrite}	10.9
Constant	**Value**
ϵ_0	8.854 × 10−12 F/m
K_B	1.38 × 10−23 K/J
T	293 K
e	1.6 × 10−19 C

the center of the model, so the grain is getting a constant zero potential after a few nanoseconds after injection (figure 3.7 (right)). The zero potential in this case is because of the symmetric distribution of potential while the current sources are at both sides of the medium. In the vicinity of the grain, we notice the equipotential lines are inversed after long injection of the electric current which means that the grain behaves as an insulator at DC (despite the fact that the grain is relatively a good conductor compared to the solution) this result is in correlation with the theoretical studies of Wong (1979) and Revil *et al.* (2015a).

When the external potential is stopped, we noticed the secondary potential. Figure 3.8 shows the secondary potential at different time points, and the electric dipole formed inside and outside the grain thanks to the charge diffusion appears clearly in figure 3.8 at t = 0.3 μs.

In order to test the dependence of the numerical solution on the concentration of the electrolyte, we changed the concentration in the same range as that tested in the experimental study (i.e., from 0.001 to 0.5 mol/l). Figure 3.9 shows the decay curves at different concentrations of the solution. The relaxation time at each concentration level was later extracted from the numerical simulation by fitting the decay curve with a simple exponential function of type :

$$F(t) = b\ exp\left(\frac{-t}{\tau}\right). \tag{3.14}$$

where b is a constant.

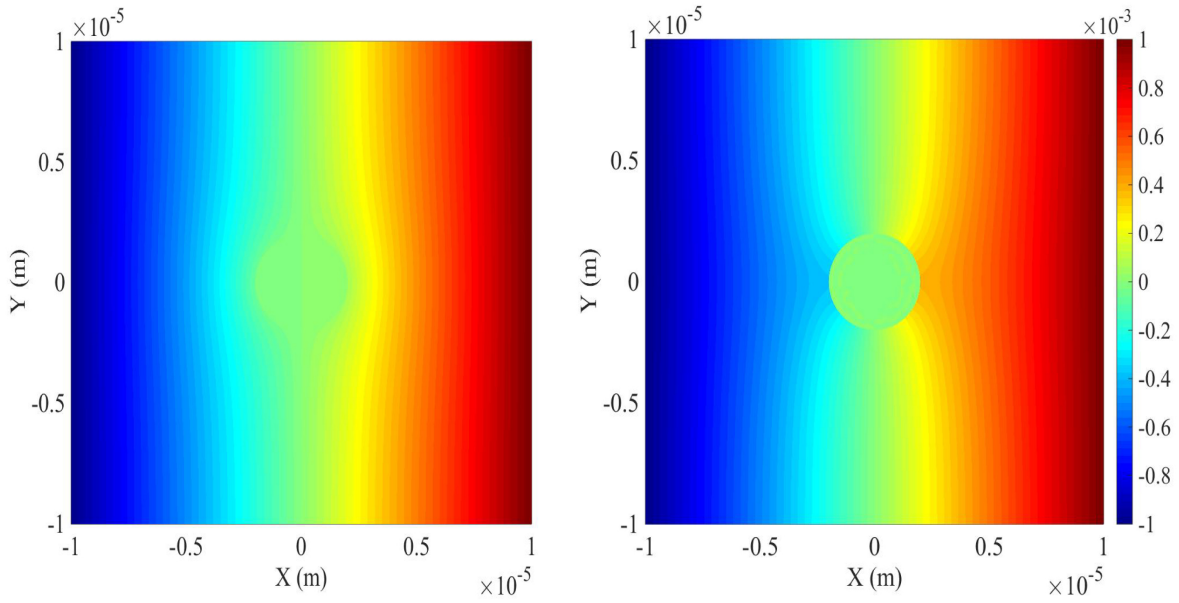

Figure 3.7 : *2D potential distribution from PNP model at different time of external voltage injection (left) at $t = 0.03$ (μs) and (right) at $t = 1.5$ (μs).*

Discussion

Firstly, from the experiment measurements, we noticed that changing the volume of semi-conductor in the medium affects both the phase and amplitude of the complex resistivity in different degrees. The measured phase seems as a good and direct indicator of the semi-conductors content in the medium. The phase increases with increasing the semi-conductor content. By using the equation 3.7, we calculated the chargeability (M) for every mineral's concentration. We compared our results from measurements on galena and chalcopyrite with the model proposed by Revil *et al.* (2015a) :

$$M = \frac{9}{2}\varphi \tag{3.15}$$

where φ_m is the volumetric content of semi-conductor in the medium.

Figure 3.10 shows the variation of M versus the volume content of semi-conductors. We noticed that the simple proposed relationship fits very well the data extracted from our measurements and M is approximately independent of the mineral type. However, such a linear relationship which links the chargeability to the volume content of metal particles is already proven in different studies (Pelton *et al.*, 1978 ; Wong, 1979 ; Gurin *et al.*, 2015 ; Revil *et al.*, 2015a).

In addition, the phase spectrum in figure 3.2 shows a slight shift of the critical frequency toward lower frequencies with increasing the semi-conductor content, this means that the

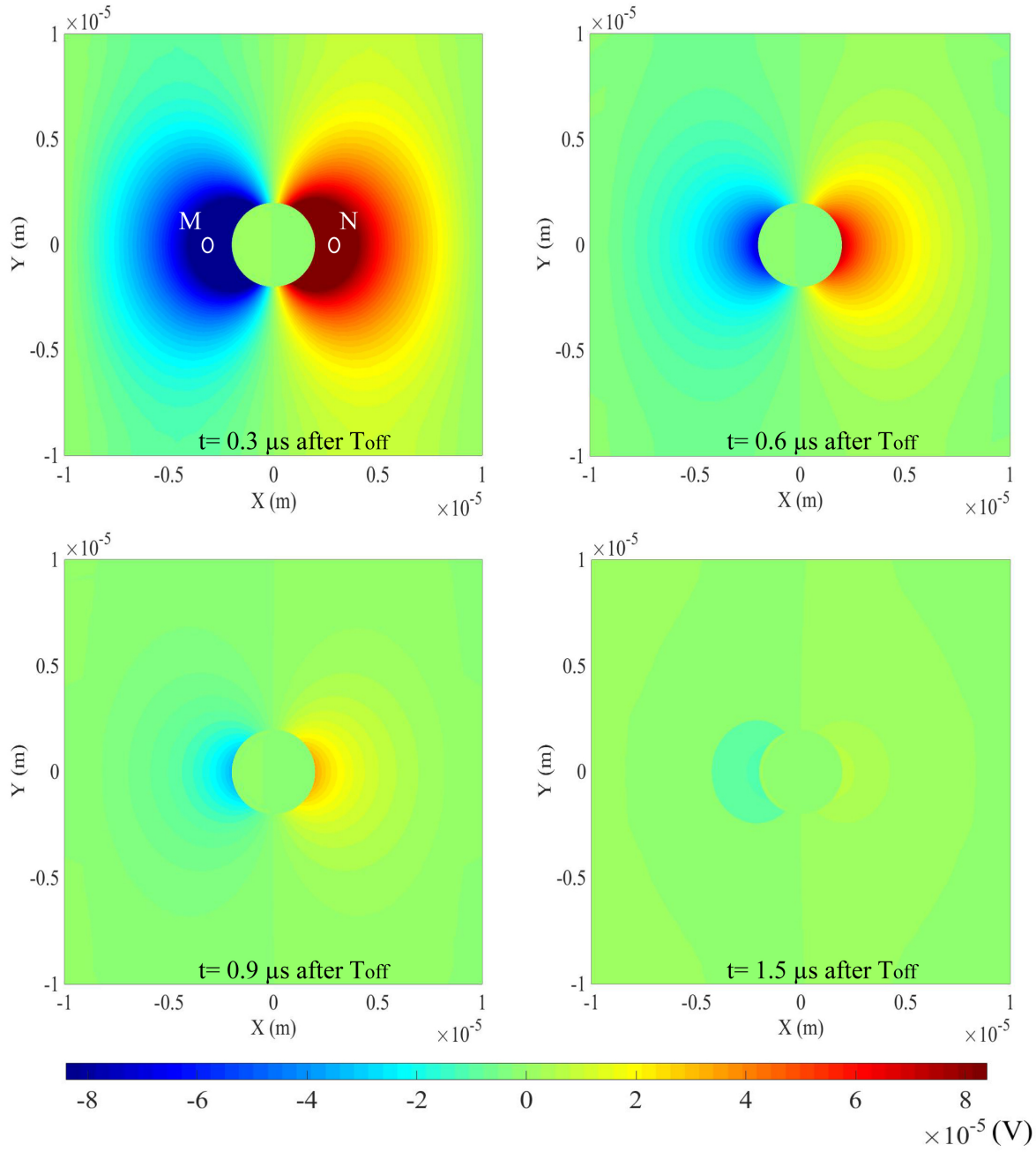

Figure 3.8 : *secondary potential created after 150 ns of current injection at 0.1 mol/l of KCl. The electric dipole formed inside the grain appears clearly just after shut down injection.*

relaxation process is longer at higher content of semi-conductor which could be linked to the interaction between near particles (charging of particle during the discharge of others because of a short distance between grains in such high mineral content (Wong, 1979)).

The amplitude of the complex resistivity decreases slightly with increasing the semi-conductor contents despite that no continuous path of current in the semi-conductor at this modest percentage of semi-conductor (grains scattered in the medium). This result matches

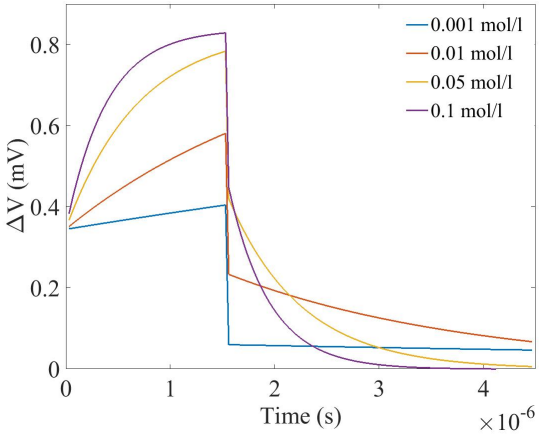

Figure 3.9 : *potential difference between two points at different electrolyte concentration during one cycle of T_{on} - T_{off}.*

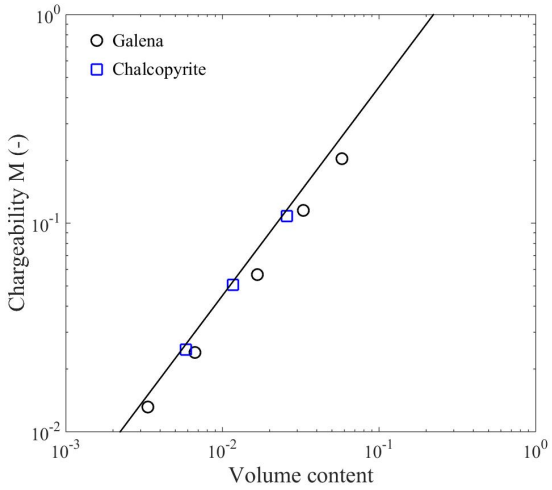

Figure 3.10 : *chargeability variations versus volume content of metallic particle of the same grain radius (0.25 to 0.315 mm) for galena and chalcopyrite. The solid line is the chargeability predicted from the model proposed by Revil et al. (2015a) (3.15).*

other published measurements and results (Mahan *et al.*, 1986 ; Hupfer *et al.*, 2016), but it is not correlated with both theoretical models presented in Wong (1979) and in Revil *et al.* (2015a,c), which found that the metal grain behaves as insulator at lower frequencies and as conductor at higher frequencies. However, our numerical simulation showed the same phenomena as that presented in the theoretical studies at micro scale (figure 3.7 right). However, at high content (more than 0.22) of semi-conductor particles, a continuous path of electronic conduction could be formed and this will change completely the amplitude of the complex resistivity (Slater *et al.*, 2005 ; Revil *et al.*, 2015a)).

Secondly, changing the grain size has a slight impact on chargeability, while it affects directly the relaxation time (displacement of the phase peak toward lower frequencies with

increasing the grain size). A linear relationship links between the grain radius and the relaxation time was noticed. Comparing our measurements results with other published data presented in the figure 3.11. The vertical shift between the relaxation time extracted from our measurements and that extracted from the other measurements comes from the difference in the pore solution conductivity. This result was confirmed in the numerical simulation.

Thirdly, the test of the influence of the electrolyte type on SIP response showed that the electrolyte type has a negligible influence on both M and τ. While changing the electrolyte concentration has no influence on the phase shape or phase amplitude but it directly affects the relaxation time and the polarization processes become faster (small relaxation time) at high concentration of electrolyte. The influence of electrolyte concentration on M and τ presented in figures 3.4 and 3.6 shows behavior completely contrary to that in non-mineralized medium (where EDL formed on the grain of quartz or clay before applying the electric field). Consequently, we assumed that there is no EDL coating the semi-conductor grains in absence of electric field and the semi-conductor grains exist in electro-neutrality state. This remark led us to make the numerical simulation without imposing any charge on the semi-conductor grain (a grain neuter). In addition, no evidence of oxidization phenomenon was noticed in our measurements (this phenomenon is very slow). So an electro-diffusion of charges takes place in the medium is the source of the phenomena in this medium.

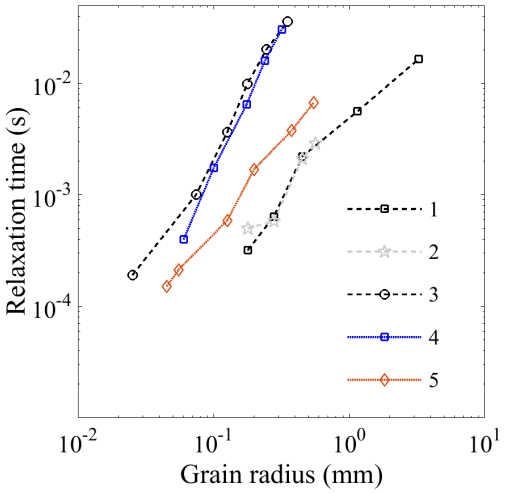

Figure 3.11 : *relaxation time versus the grain radius of the metallic particles for chalcopyrite and galena. 1 and 2) our experimental measurements on chalcopyrite and galena of 0.6% with a pore solution of conductivity 60 mS/m, 3) Grissemann (1971) measurements on chalcopyrite of 6.3% with a pore solution of conductivity 10 mS/m, 4) Collett et al. (1959) measurements of galena 3% with a pore solution of conductivity 2 mS/m and 5) Gurin et al. (2013) measurements on mixture of minerals 5% with a pore solution of conductivity 20 mS/m*

Therefore, these experimental observations (regarding the electrolyte concentration) could

be explained by considering an electric dipole formed inside the semi-conductor (by charge diffusion inside) to compensate the external electric field. This electric dipole will get a constant potential instantly after imposing the external electric field. This dipole will affect the charges distribution in its vicinity. Changing the electrolyte concentration will change the distribution of the charge in the medium and will be more charge in the vicinity of the semi-conductor grain. The same amount of ions affected by the electric dipole will exist in closer zone, which led to shorter relaxation time. As a result, an EDL is formed at the interface semiconductor-electrolyte during the application of the electric field because of charge diffusion inside the semi-conductor and in the electrolyte.

On the other hand, the numerical simulation based on the PNP equations, was performed to calculate the response of a simple model contains of one grain of pyrite submerged in electrolyte of KCl at different concentration. The relaxation time extracted from the decay curves showed the same dependence on the electrolyte concentration. Figure 3.12 shows a comparison between measured and simulated relaxation time. The relaxation time extracted from our experimental SIP measurements of pyrite with solution of KCl at different concentration and the relaxation time extracted from the simulation at the same concentration level (the conductivity in the figure is the same as in the experimental measurements). We noticed that the slope in both cases is the same while the vertical variation comes from the difference in the grain size (constant B in the equation (9)). We have got almost the same results when we make the simulation with NaCl solution. This result is correlated with the experimental observations. However, there is no considerable change in the diffusion coefficient in the case of KCl and NaCl.

To investigate the charge distribution in time and space inside and around the semi-conductor grain, the numerical solution was calculated for a square medium of 200 (μm) with a grain of 20 (μm) radius in the center of the model at different concentrations of KCl (this model is big enough to represent the effects of charge accumulation over the time). We extracted the variation of charge concentration during one cycle of T_{on} - T_{off}at two points located at 1 (nm) from the grain surface (figure 13 a and b). We notice that a small variation of charge carriers takes place inside the grain (about 0.4%) whereas the variation in ions concentration are more considérable (about 13%). Figure 13 (c and d) shows the charge distribution away from the grain surface at the end of the injection (T_{on}=$5E-4$). We notice that the charge distribution and variation from the equilibrium concentration are different, but in both cases, the influence of the electric dipole reach the same distance (about 25 nm).

However, more realistic model which contains few grains will be necessary to create a signal strong enough to be studied far from the grain (to study the influence of the grain size

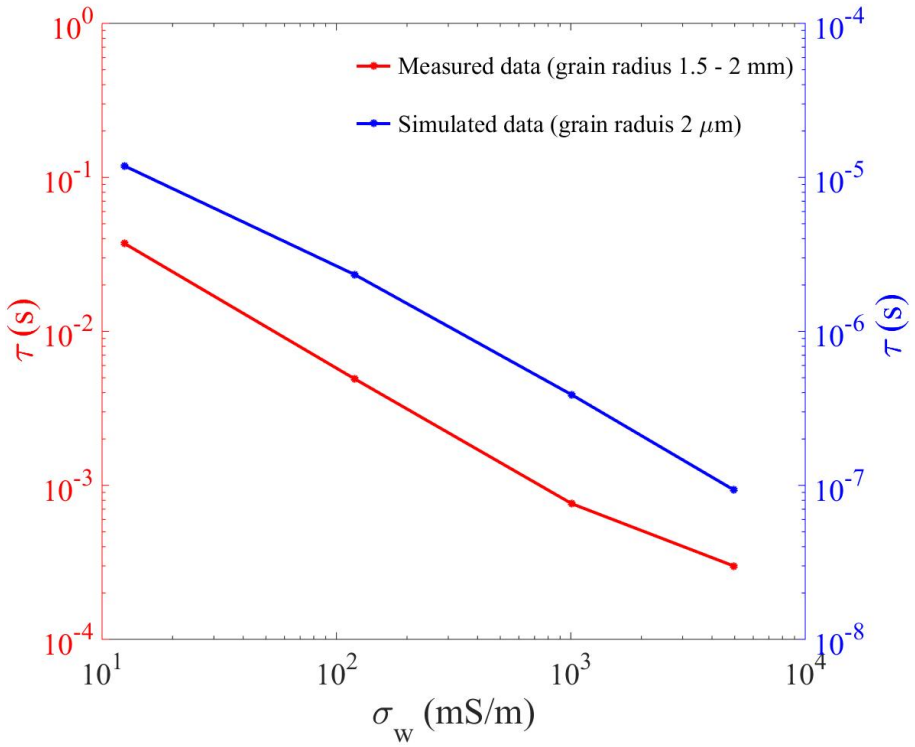

Figure 3.12 : *comparison between the relaxations time (τ) extracted from SIP measurement with pyrite 1% (red line) and relaxation time extracted from numerical simulation (blue line) at different KCl concentration.*

and the interaction between grains). In the next stage, we intend to solve the PNP equations in the frequency domain, which could simplify the comparison with the measured data, and give the whole spectra of the relaxation time.

Conclusion

This study investigates the dependence of SIP response on the semi-conductor content, the grain size, the semi-conductor types, the electrolyte type and the electrolyte concentration. Experimental results showed that the chargeability of the medium is a linear function of semi-conductor content (in volume), and it is slightly dependent on the grain size while it is independent of the electrolyte type and concentration. On the other hand, the relaxation time is dependent on the grain size, electrolyte concentration and slightly on the mineral content and semi-conductor type. We found a logarithmic linear relationship between the relaxation time and the electrolyte concentration. These observation of M and τ on the salinity could be explained by considering an electric dipole formed inside the semi-conductor which affects the potential and consequently the charge distribution in its vicinity. The solution of the PNP equations was implemented by using the finite element method to explain the electro-migration and diffusion of charge in

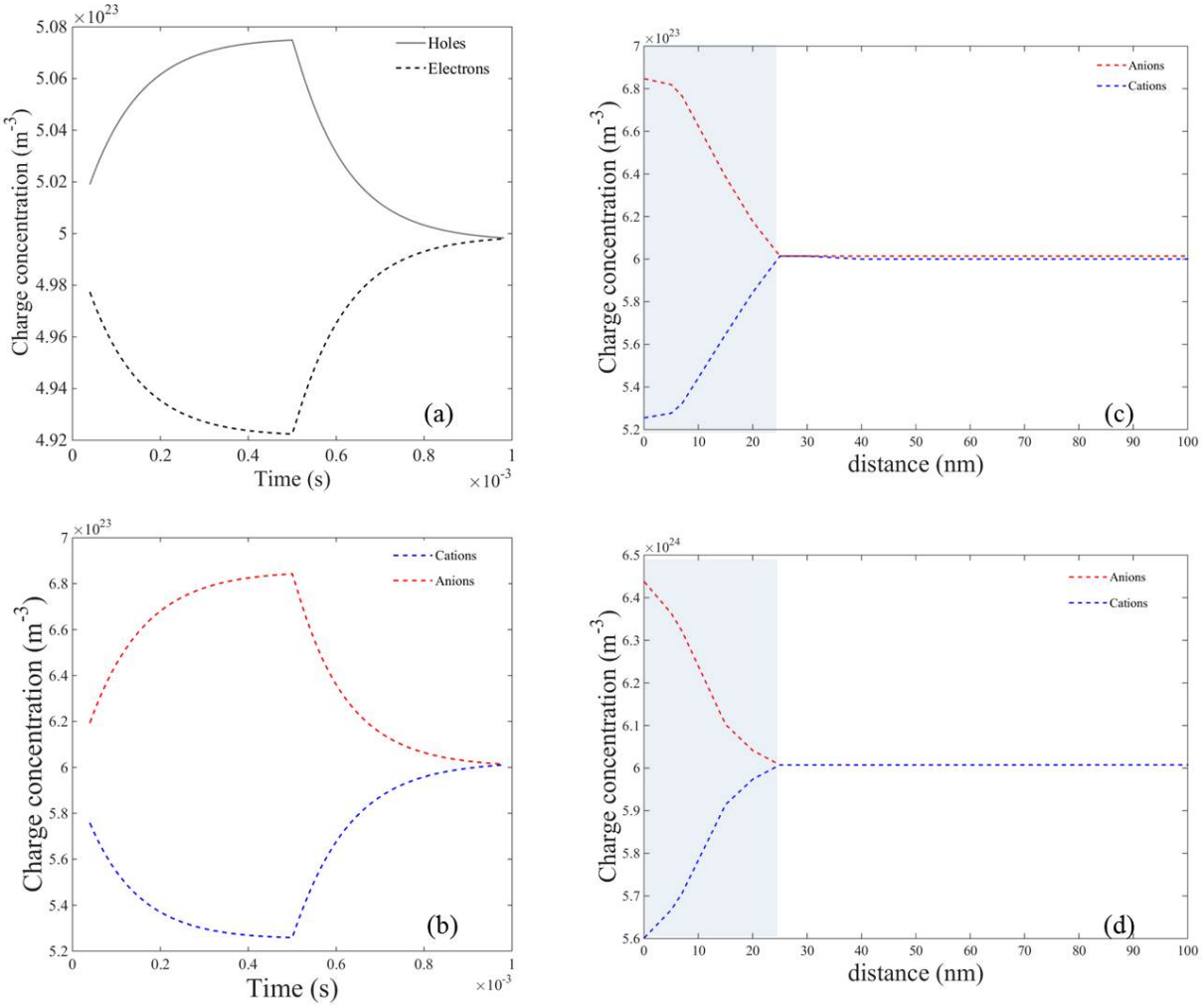

Figure 3.13 : *example of the charge distribution in time and space, a) electrons and holes concentration at 1 nm from the surface of the grain, b) ions concentration at 1 nm out of the grain, c) and d) the ions distribution with distance from grain surface at the end of injection (t=0.5E-2 s) for electrolyte concentrtaion 0.001 and 0.01 mol/l respectively.*

the semi-conductor and the electrolyte. The dependence of the relaxation time on electrolyte concentration observed from experimental study is qualitatively in accordance with the results from numerical simulation performed. Although the finite-element numerical approach used here is still preliminary, it opens wide perspectives in the understanding of IP phenomena in more complexed medium. We expect that coupling the PNP model with other phenomenon (redox-activity at interface) will improve our complete understanding of IP in the future. Implementation of the PNP equations in the frequency domain will be the aim of the next work.

Appendix A

Tableau 3.2 : *Summary of the parameters of the Pelton's model fit our experimental data measured for galena and chalcopyrite with a constant pore water conductivity of 60 mS/m.*

Semi-conductor	Grain size (mm)	$\|\rho\|$ (Ω.m)	M (dimensionless)	τ (s)	c
Galena 0.33%	0.5 - 0.63	40.3	0.0131	0.000363	0.74
Galena 0.66%		38.8	0.0242	0.0004515	0.75
Galena 1.66%		37.6	0.0568	0.000581	0.75
Galena 3.2%		35.9	0.115	0.000666	0.75
Galena 6%		34.3	0.2035	0.00077605	0.73
Galena 0.66%	0.315 - 0.4	39	0.0318	0.0003182	0.77
	0.8 - 1	38.2	0.028	0.0022	0.72
	1 - 1.25	38.5	0.025	0.0027	0.75
Chalcopyrite 0.6%	0.5 - 0.63	38.7	0.0247	0.0006393	0.65
Chalcopyrite 1.2%		37.1	0.0506	0.00043131	0.69
Chalcopyrite 2.3%		35.2	0.1081	0.0004737	0.63
Chalcopyrite 0.6%	0.315 - 0.4	39.2	0.0264	0.0003182	0.67
	0.8 - 1	37.8	0.0221	0.0022	0.67
	1.6 - 3	37.9	0.0217	0.0056	0.64
	5 - 8	38.5	0.0244	0.0165	0.55

Appendix B

Examples of the data fit with the model of Pelton (equation 3.6). All parameters of the fitting results are shown in the table 2.

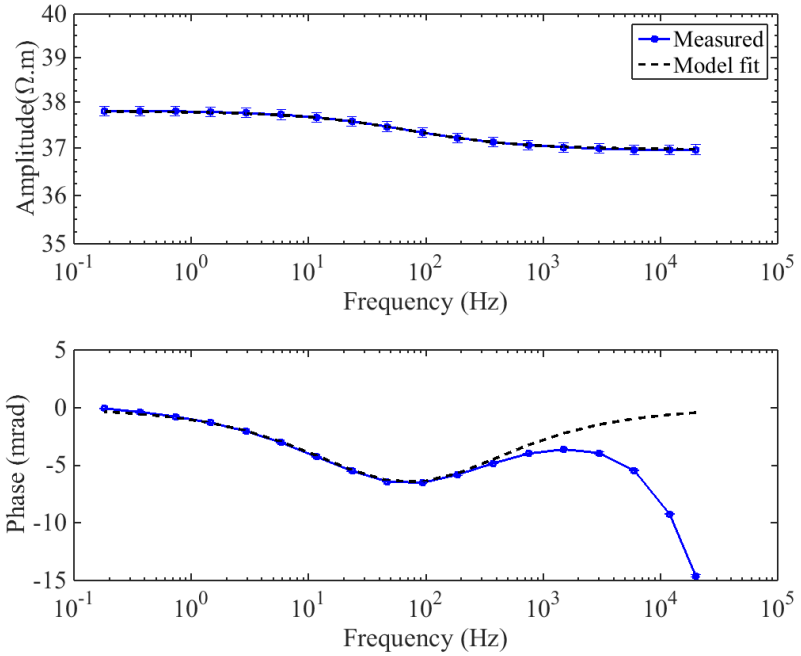

Figure 3.14 : *example of fitting the data measured on chalcopyrite 0.6% of grains size 0.8 - 1 mm, with Pelton's model.*

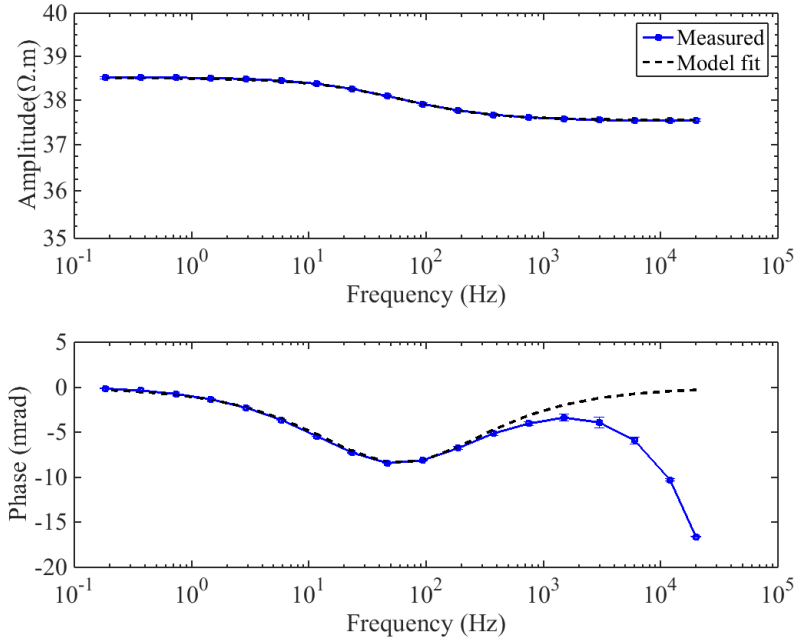

Figure 3.15 : *example of fitting the data measured on galena 0.66% of grains size 1 - 1.25 mm, with Pelton's model.*

3.3 Conclusion de l'article

Dans cet article, nous avons présenté les résultats des mesures de Polarisation Provoquée Spectrale pour quatre différents semi-conducteurs (pyrite, chalcopyrite, galène et graphite). L'influence de la conductivité de la solution porale a été étudiée (en faisant varier la concentration et/ou le type d'électrolyte). Les résultats des mesures montrent que la chargeabilité (l'effet de fréquence) du milieu est une fonction linéaire de la concentration en semi-conducteur et est indépendante de la concentration et du type d'électrolyte. D'autre part, le temps de relaxation τ est un paramètre plus complexe à analyser parce qu'il est dépendant de plusieurs paramètres. Le temps de relaxation extrait de ces mesures est corrélé avec d'autres résultats issus de la littérature (Mahan *et al.*, 1986) où τ augmente avec la taille des grains, et décroit avec l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte dans le milieu ; de plus, il présente une légère dépendance selon le type de matériaux semi-conducteurs tout en étant indépendant du type d'électrolyte.

Notre interprétation de ces résultats par rapport à la concentration de l'électrolyte est la suivante : un dipôle électrique se forme quasi instantanément dans les particules semi-conductrices grâce à la diffusion des charges (trous et électrons) à l'intérieur des grains, puis cela provoque une diffusion plus lente et l'accumulation de charges autour des grains jusqu'à atteindre la stabilité électrique après un certain temps d'injection du courant.

Une simulation numérique à partir des équations de Poisson-Nernst-Planck permet de visualiser la polarisation, et pour cela nous mettons en oeuvre la méthode des éléments finis. La solution est calculée pour un grain de pyrite immergé dans un électrolyte à différent degrés de concentration. Les résultats numériques permettent de mettre en évidence l'influence de la concentration d'électrolyte sur le mécanisme de polarisation dans un milieu minéralisé. La comparaison des résultats numériques (temps de relaxation) avec les résultats des mesures expérimentales a montré la même tendance d'influence de la concentration d'électrolyte (ou de la conductivité de l'électrolyte) sur le temps de relaxation. Dans les deux cas (expérimentale et numérique), τ décroit avec la conductivité de milieu avec une pente négative $\cong 0.8$.

3.4 Modélisation dans le domaine fréquentiel

Dans l'article précédent, nous avons présenté une solution des équations de PNP dans le domaine temporel. D'après ce modèle temporel, l'application d'un champ électrique constant (en valeur et en direction) provoque l'accumulation des charges à l'intérieur de la particule semi-conductrice (où la mobilité des charges est plus élevée que dans l'électrolyte). En réponse à ce dipôle électrique, une accumulation des charges de signes opposées se déroulera dans l'électrolyte au voisinage du grain. Le résultat de cette accumulation des charges est une double couche électrique qui se forme à l'interface électrolyte-particule. La courbe de décroissance (résultat du phénomène de diffusion vers l'état initial) est extraite entre deux points M-N (figure 3.8), et le temps de relaxation est estimé. La dépendance du temps de relaxation sur la concentration d'électrolyte porale est corrélée (qualitativement) au temps de relaxation mesuré en PPS.

Cependant, pour réduire le temps de calcul et faciliter la comparaison des résultats de simulation numérique avec les mesures réelles de PP (généralement acquises dans le domaine fréquentiel en laboratoire), il est indispensable de résoudre le problème dans ce même domaine (i.e., calculer la phase et l'amplitude de la résistivité complexe du modèle sur une large gamme de fréquences).

3.4.a Méthodologie de solution en domaine fréquentiel

Pour obtenir les équations de PNP dans le domaine fréquentiel, il est nécessaire de convertir les équations initiales (equations 3.12) depuis le domaine temporel vers le domaine fréquentiel en utilisant la théorie du courant alternatif (Macdonald, 1953). Pour effectuer cette étape, nous avons utilisé l'approche et les équations dérivées par Macdonald (1953) et par Marshall et Madden (1959).

Dans cette approche, un champ électrique harmonique est imposé à deux côtés du milieu représentatif. Ce champs est représenté par une tension sinusoïdal de type :

$$V(t) = V_0 exp(iwt) \tag{3.16}$$

Nous commençons par assurer l'état d'équilibre électrique (électro-neutralité) dans le modèle en l'absence de champ électrique externe. A cette état d'équilibre électrique, le potentiel initial $V_0(x,t) \equiv 0$, et la concentration des ions (cations et anions) $C_j \equiv C_{j0} \in \Re$ sont égales dans l'électrolyte et les concentrations des charges (électrons et trous) $C_g \equiv C_{g0} \in \Re$ sont aussi égales dans le grain. Chaque type de charge est défini dans sa zone (grain ou électrolyte) à partir

d'une fonction d'espace.

Pour les faibles densités du courant (V_0 suffisamment petit), l'influence de la tension harmonique se traduit par une petite perturbation de l'état d'équilibre initial (Marshall et Madden, 1959). Toutefois, les variations à partir de l'état d'équilibre vont suivre les variations harmoniques du champ électrique imposé (c'est-à-dire, une oscillation sinusoïdale autour de l'état d'équilibre initial (Volkmann et Klitzsch, 2010)).

Pour simplifier le calcul, Macdonald (1953) a présenté ces fonctions sous forme complexe :

$$C_j(x,t) = C_{j0} + c_j(x)exp(iwt); \quad j = 1,2 \tag{3.17}$$

$$C_g(x,t) = C_{g0} + c_g(x)exp(iwt); \quad g = 1,2 \tag{3.18}$$

$$V(x,t) = v(x)exp(iwt) \tag{3.19}$$

avec j et g qui sont respectivement le type de charge dans l'électrolyte et dans le grain, $C_{j0/g0}$ est la concentration d'équilibre pour chaque type de charge, $c_j(x)$, $c_g(x)$ et $v(x)$ sont respectivement, des amplitudes complexes d'excès de concentration et de potentiel électrique.

En remplaçant les équations 3.17, 3.18 et 3.19 dans les équations 3.12, Volkmann et Klitzsch (2010) ont montré que la dépendance temporelle dans les équations 3.12 devient :

1 - la dérivé temporelle et spatiale de la première partie à droite dans les équations 3.17 et 3.18 devient :

$$\frac{\partial C_{j0/g0}}{\partial t} = \nabla C_{j0/g0} = 0 \tag{3.20}$$

2 - la dérivé temporelle de la deuxième partie à droite dans des équations 3.17 et 3.18 s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} exp(iwt) = iwexp(iwt) \tag{3.21}$$

3 - pour une petite perturbation en concentration c_j et en potentiel $v(x)$, tout terme contient de multiplication de ces deux termes peut être négligé :

$$c_{j/g}(x)\nabla v(x) \longrightarrow 0 \tag{3.22}$$

Après toutes ces simplifications, les équations 3.12 deviennent dans le domaine fréquentiel :

$$\begin{cases} iwc_j(x) = \nabla\left(D_j\nabla c_j(x) + \dfrac{D_j z_j e}{K_B T} C_{j0}\nabla V\right); \quad j = 1, 2, ...N \\ iwc_g(x) = \nabla\left(D_g\nabla c_g(x) + \dfrac{D_g z_g e}{K_B T} C_{g0}\nabla V\right); \quad g = 1, 2, ...N \\ \nabla(\epsilon\nabla v) = -e\left(\sum(z_j c_j + z_g c_g)\right) \end{cases} \tag{3.23}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes : de chaque côté du modèle une différence de potentiel sinusoïdale déphasé de π est imposée. Pour être à l'état stationnaire à la fréquence nulle, les excès de concentration sont égales sur les deux cotés opposés du modèle (i.e., $c_j = 0$ et $c_g = 0$). En plus, certaines conditions aux limites ont été imposées pendant le développement de la formulation faible (par exemple, on suppose le flux de charge inexistant aux frontières). Aucune condition n'a été imposée sur le grain. Les paramètres initiaux des deux milieux (électrolyte et grain) ont été imposés conformément aux fonctions d'espace.

3.4.b Calcul de l'intensité du courant électrique :

Lors de l'application d'une différence de potentiel aux frontières, le courant électrique généré dans le milieu est un résultat des déplacements de tous les porteurs des charges (Volkmann et Klitzsch, 2010 ; Misra *et al.*, 2016b). Pour estimer l'intensité du courant qui passe entre les deux bords d'injection, la densité de courant J (en A/m^2) dans le milieu est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$J = \pm D_j \bigtriangledown c_j \pm C_{j0} \bigtriangledown v \pm D_g \bigtriangledown c_g \pm C_{g0} \bigtriangledown v \tag{3.24}$$

Le courant électrique I est ensuite calculé grâce à l'équation :

$$I = J * A \tag{3.25}$$

où A est la surface d'injection de courant (on suppose que A est un rectangle de largeur très faible (la solution est toujours en 2D)). Donc, le courant par intégration sur une couche fine (de l'ordre du nanomètre), interceptant le courant.

En utilisant la loi d'Ohm, on estime finalement la résistivité complexe à partir de la différence de potentiel imposée aux frontières et du courant électrique déduit de l'intégrale de la densité de courant sur la surface traversée.

$$\rho(w) = \frac{\Delta v(w) * k}{I(w)} \tag{3.26}$$

où k est le coefficient géométrique, supposé égal à 1.

L'effet de la permittivité électrique de la solution a été ignorée car elle ne domine pas la réponse à haute fréquence. Ainsi, seuls les effets de la diffusion et de la migration des porteurs de charges sont pris en compte dans ce modèle.

3.5 Erreur d'interpolation sur le maillage

La méthode des éléments finis (MEF) consiste à calculer une solution approximative de la vraie solution d'un problème variationnel. Cette solution approchée est calculée sur certains points du maillage et interpolée sur l'intégralité du domaine (Ω). La discrétisation (ou le maillage) du domaine est une étape très importante pour obtenir des résultats satisfaisants. Généralement, le maillage doit être dense dans les zones importantes où la solution varie de manière spectaculaire, et moins dense dans les zones où les variations sont faibles. Pour cette raison, nous avons affiné le maillage et ajouté plusieurs couches très fines autour du grain où on sait que la solution varie rapidement.

Pour augmenter la précision du calcul (et ainsi réduire l'erreur d'interpolation), deux méthodes sont valables, i) diminuer la taille des éléments (c'est-à-dire, augmenter le nombre de points du maillage où la solution des équations est calculée) ; et/ou ii) augmenter le degré du polynôme sur chaque élément (triangle) du maillage. Dans ces deux cas, la précision ainsi que le temps de calcul augmentent, ce qui exige l'utilisation de systèmes de calcul plus sophistiqués et plus puissants. Il faut, comme c'est souvent le cas, trouver un compromis entre le temps de calcul et la précision requise. Le plus souvent, pour évaluer l'erreur d'interpolation, on estime la différence entre une solution analytique connue et la solution calculée avec la méthode des éléments finis. Mais dans notre cas, on ne connait pas la solution analytique. A la place et pour estimer l'erreur, nous allons comparer la solution avec une solution référence. Cette solution référence v_{ref} est calculée sur un maillage très fin et en utilisant un polynôme de degré supérieur (Ma *et al.*, 2012). On regarde ainsi la stabilité du calcul en fonction de la finesse du maillage.

La différence L entre v_{ref} et la solution de référence (v) à différents degrés de liberté (c'est à dire à maillages plus ou moins fins) est étudiée à partir de l'équation suivante :

$$L^2 = \int_{\Omega} (|v - v_{ref}|)^2 \tag{3.27}$$

La figure 3.16 montre l'erreur en fonction du nombre degrés de liberté à deux fréquences différentes. La solution référence est toujours calculée pour un même maillage. Nous remarquons que l'erreur est très faible et diminue lorsque le degré de liberté augmente, ce qui corrélé avec le principe de MEF (Stoykov *et al.*, 2002).

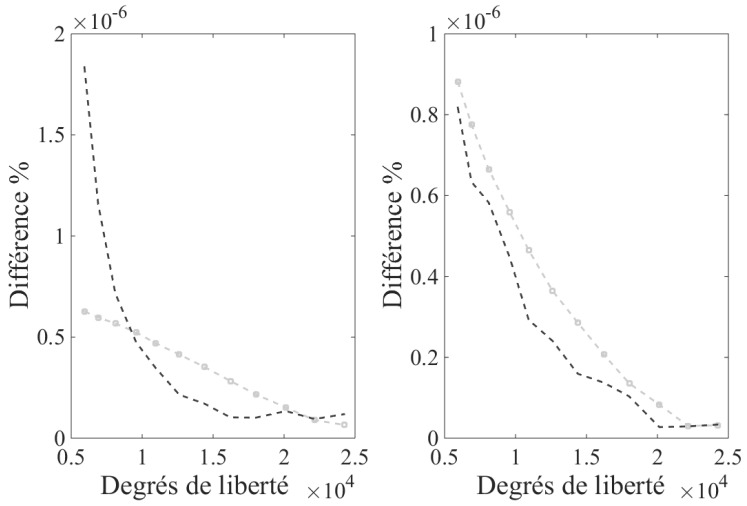

Figure 3.16 : *erreur d'interpolation en fonction du nombre de degrés de liberté à deux fréquences (100 et 1000 Hz). Partie réelle de tension v (à gauche), partie imaginaire de tension v (à droite), 100 Hz (gris) et 1000 Hz (noir).*

3.6 Validation du calcul : comparaison avec des données expérimentales

Pour valider le calcul numérique réalisé dans ce domaine, les résultats de la simulation sont comparés avec des données expérimentales. Ce qui nous intéresse en premier dans cette comparaison est le temps de relaxation, associé à la fréquence du pic de phase de la résistivité complexe. La fréquence de ce pic est contrôlée par la mobilité (μ) et le coefficient de diffusion (D) des porteurs de charge et leur concentration dans le milieu. Par ailleurs, l'amplitude de la phase ainsi que la chargeabilité sont des fonctions du volume relatif de particules semi-conductrices dans le milieu. Ainsi, une solution des équations de PNP est nécessaire pour calculer ces deux derniers paramètres.

Nous avons choisi pour comparaison deux cas des mesures expérimentales sur des grains de pyrite de différentes tailles, dans différentes conditions :

1 - mesures sur un milieu contenant 0.5% (en volume) de grains de pyrite de rayon varient entre 100 et 315 μm dispersés de manière homogène dans un milieu de solution de chlorure de sodium pour deux conductivité différentes, 50 et 400 mS/m (Hupfer *et al.*, 2016). La figure 3.17,

montre ces données expérimentales et les résultats de simulation pour un grain de pyrite d'un rayon de 200 μm et de conductivité 100 S/m (sachant que la conductivité de pyrite dépend de sa pureté et varie entre 100 et 5000 S/m Pridmore et Shuey (1976)).

Nous remarquons que le pic de phase de conductivité élevée est mieux corrélé avec les mesures réelles, mais dans les deux cas il y a un écart entre les spectres de phase simulés et mesurés. En fait, cette différence peut être liée à la distribution des tailles de grain (dans le cas des mesures réelles, la distribution de taille est plus large (entre 100 et 315 μm) ; au contraire pour la simulation, nous calculons la réponse d'un seul grain, correspondant à une de taille unique. Généralement, plus la distribution de taille est large plus le spectre de phase est large, et plus le coefficient c du modèle Pelton diminue.

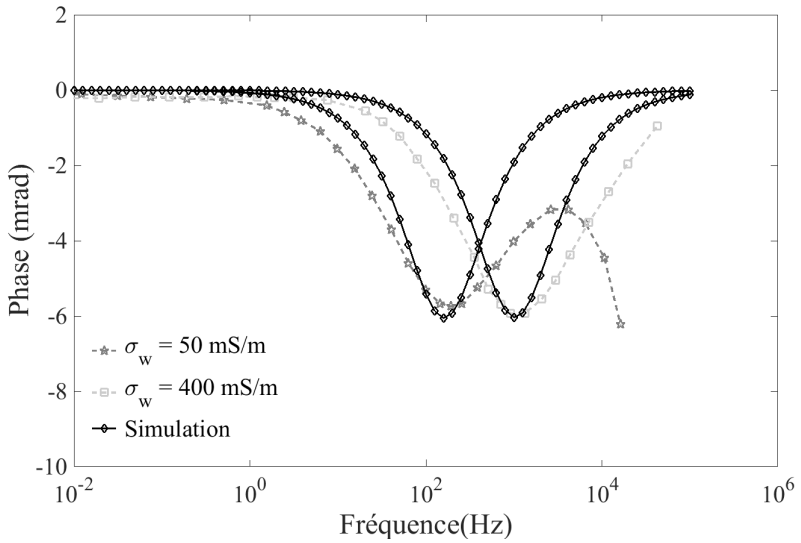

Figure 3.17 : *exemple de comparaison entre les résultats de simulation numérique et des données réelles publiées dans Hupfer et al. (2016) (0.5% de pyrite de rayon entre 100-315 μm). Les lignes continues sont les résultats de simulation numérique et les lignes pointillées sont les mesures réelles sur un grain de pyrite de rayon 200 μm dans une solution de NaCl de conductivité 400 mS/m et 50 mS/m.*

2 - mesures sur un milieu contenant 5% (en masse) de grains de pyrite de rayon variant entre 150 et 300 μm dans un électrolyte de NaCl de conductivité 25 mS/m (Abdel Aal *et al.*, 2014). La figure 3.18 montre ces données et les résultats de simulation numérique pour un grain de pyrite de rayon 225 μm dans solution de NaCl de conductivité 25 mS/m. Nous remarquons une corrélation à basse fréquence entre la simulation numérique et les données, mais à partir de 1 kHz, la corrélation est plus faible (cela peut-être dû aux effets d'électrode mais aussi possiblement parce que l'effet de permittivité diélectrique n'est pas modélisé dans le calcul numérique).

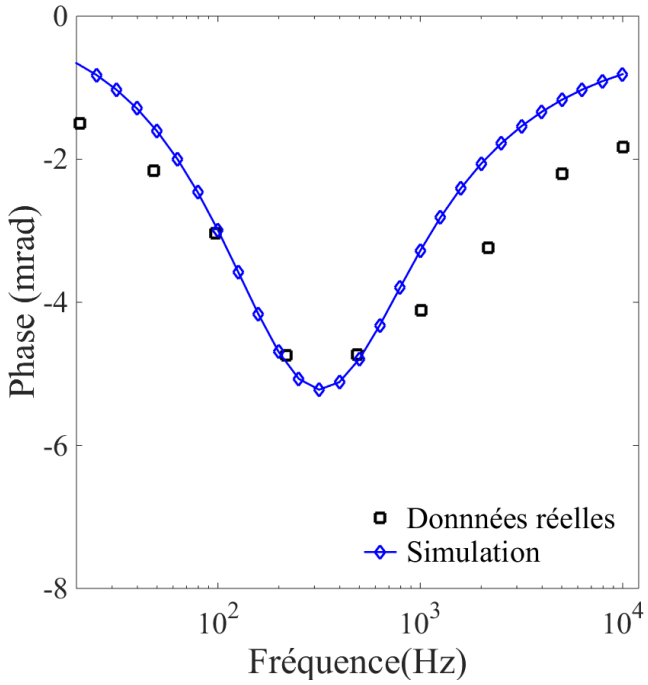

Figure 3.18 : *exemple de comparaison entre les résultats de simulation numérique et des données réelles sur des particules de pyrite entre 150-300 µm avec 5% en fraction massique publiées dans Abdel Aal et al. (2014). La simulation numérique concerne un grain de pyrite de rayon 225 µm dans une solution de NaCl de conductivité 25 mS/m, la conductivité de la pyrite étant prise à 100 S/m.*

3.7 Résultats des modélisation dans le domaine fréquentiel

Après la validation du code du calcul, nous avons analysé la réponse spectrale du milieu par rapport à deux variables :

1 - nous avons regardé l'influence de la présence de grains de pyrite sur la résistivité du milieu : nous avons déterminé la réponse d'un milieu de géométrie simple (13.8 x 3.1 x 3.6 cm).

La résistivité du milieu est calculé à partir de l'équation :

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{\Delta V S}{I l} \tag{3.28}$$

avec l et S sont respectivement le longueur du milieu et la surface d'injection du courant.

La figure 3.19 montre les résultats des simulations numériques de ce milieu contenant : 1) une solution de KCl de concentration 0.01 (mol/l), et 2) un grain de pyrite de conductivité 1000 S/m immergé dans la même solution de KCl.

Malgré la petite variation dans l'amplitude $|\rho|$ de la résistivité complexe (parce que la simulation porte sur un grain minuscule (0.8 mm) par rapport au milieu), la réponse montre

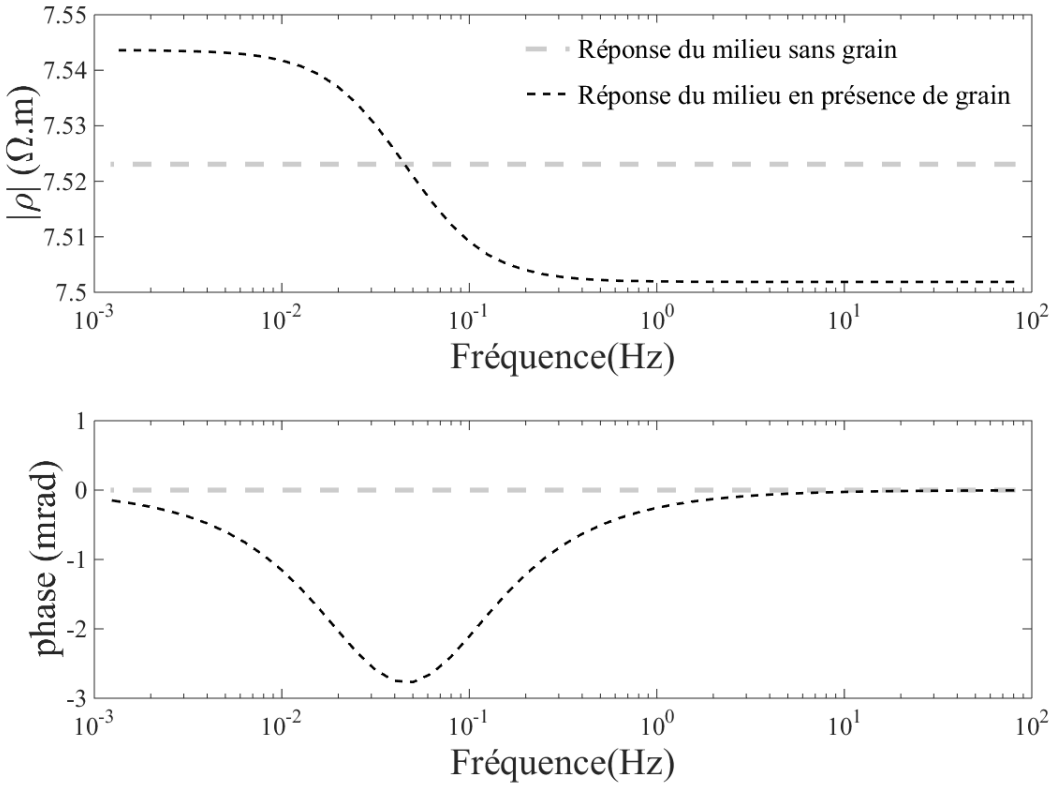

Figure 3.19 : *Simulation numérique de la réponse d'un milieu contenant 1) une solution de KCl de résistivité égale à 7.5 Ωm, 2) un grain de pyrite de rayon 0.8 mm immergé dans la solution de KCl. Amplitude de la résistivité complexe (en haute), et phase de la résistivité complexe (en bas).*

que la présence du grain augmente la résistivité du milieu à basse fréquence (avant le point d'inflexion) et diminue la résistivité à haute fréquence (après le point d'inflexion). Cet résultat est en corrélation avec les modèles analytiques de Wong (1979) et de Revil *et al.* (2015a). Le grain de conductivité électronique se comporte comme un isolant à base fréquence malgré sa conductivité très élevée par rapport au milieu (2 à 3 ordres de grandeur de différence)). Toutefois, ce résultat n'est pas corrélé avec nos mesures expérimentales (voir la figure 3.2) et d'autres mesures fournies par la littérature (par exemple, Mahan *et al.*, 1986 ; Hupfer *et al.*, 2016) où l'amplitude de la résistivité complexe diminue légèrement avec la concentration de semi-conducteur (cette variation d'amplitude peut être le résultat d'une fuite d'électrolyte dans le milieu ou d'une dissolution dans le milieu).

2 - à propos de l'influence de concentration d'électrolyte sur la phase (ou le temps de relaxation) : nous avons calculé la réponse pour un milieu carré de 20 μm avec un grain de pyrite de rayon égal à 2 μm. Les mêmes paramètres et constantes utilisés dans l'article précédent (tableau 3.1) ont été utilisés dans les présentes modélisations.

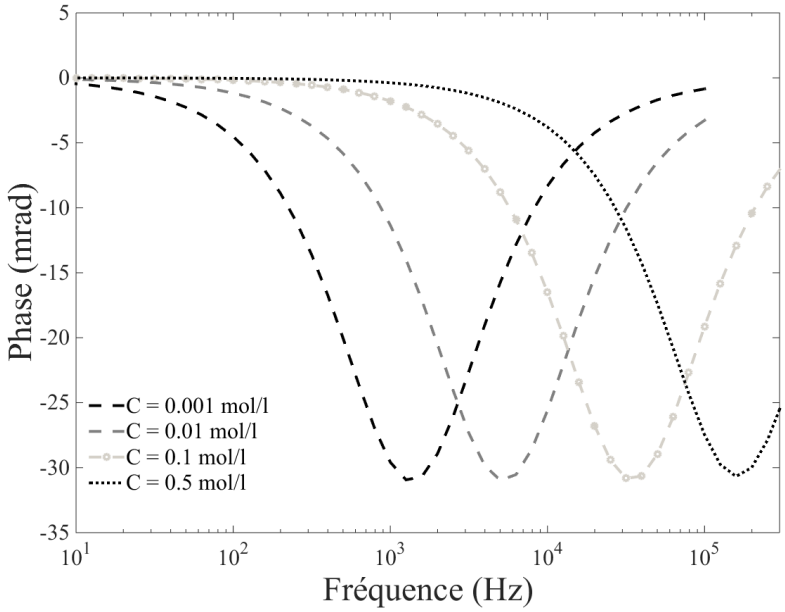

Figure 3.20 : *Exemple de simulation numérique d'un grain de pyrite de rayon 2 µm dans une carré de 20 µm. Elle montre la dépendance de la phase de la résistivité complexe à la concentration d'électrolyte.*

Dans cette dernière simulation, le grain se trouve au centre de modèle. Le potentiel de ce grain conducteur est nul avant l'injection de courant électrique, et il devient zero instantanément après l'injection (parce que le grain se trouve au centre du modèle). Toutefois, changer la position de grain ne change pas la réponse finale (ce qui confirme la stabilité de la réponse).

La figure 3.21 montre le temps de relaxation extrait des simulations aux deux domaines (afin de comparer la réponse temporelle et fréquentielle de solution par rapport de concentration d'électrolyte).

3 - Après la modélisation des phénomènes d'électromigration et de diffusion dans l'ensemble du milieu (électrolyte et grains), nous avons remarqué que la forte concentration des porteurs de charges dans la semi-conducteur masque l'influence du coefficient de diffusion de ces charges (pour des variation de 1 à 2 ordres de grandeurs).

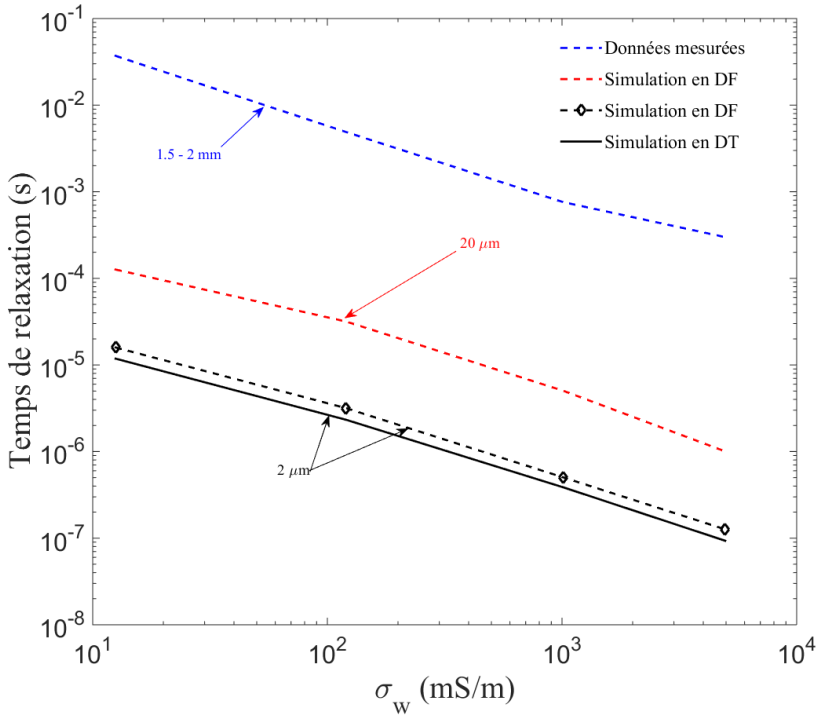

Figure 3.21 : *Exemple de simulation numérique d'un grain de pyrite de rayon 2 μm dans un carré de 20 μm. Elle montre la dépendance de la phase de la résistivité complexe sur la concentration d'électrolyte. DF est simulation dans le domaine fréquentiel et DT est simulation dans le domaine temporel.*

3.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'origine du signal mesuré en présence de particules semi-conductrices. L'approche expérimentale est suivie par une simulation numérique basée sur le modèle de Poisson-Nernst-Planck.

La chargeabilité M et le temps de relaxation τ (qui caractérisent un milieu polarisable) ont été calculés à partir des mesures de PPS. Les résultats expérimentaux montrent que :

- M est une fonction linaire du volume de semi-conducteur avec une légère dépendance à la taille de grain ;
- M est quasiment indépendante du type de semi-conducteur, du type et de la concentration de l'électrolyte ;
- τ est dépendant de la taille des grains semi-conducteurs et de concentration d'électrolyte (τ augmente avec la taille des grains et diminue avec la concentration de l'électrolyte) ;
- τ est quasiment indépendant du type d'électrolyte et du type de semi-conducteur ;
- une relation linéaire entre $log_{10}\tau$ et $log_{10}\sigma_w$ a été trouvée avec une pente négative de -0.8.

La dépendance de M et τ par rapport à la concentration d'électrolyte peut être expliquée

en considérant la diffusion des charges à l'intérieur du grain, lesquelles forment instantanément un dipôle électrique. Ce dernier influence la quantité des charges de son voisinage. Ces charges influencées par le dipôle électrique existeront dans une zone autour de la particule semi-conductrice et le temps de relaxation sera d'autant plus court que la concentration d'électrolyte sera élevée.

Afin de tester la validité de cette hypothèse (de valider le modèle de diffusion conjointe de charges dans le grain et dans l'électrolyte), les équations de d'électromigration et diffusion (PNP) ont été implémentées en utilisant la méthode des éléments finis. La solution des équations de PNP a été codée en utilisant le logiciel Freefem++. Nous avons calculé la réponse d'un grain de pyrite immergé dans un électrolyte à différents degrés de concentration. Dans le domaine temporel, le résultat de cette simulation est le temps de relaxation extrait à partir de la courbe de décroissance. La relation entre τ et σ_w (ou la concentration d'électrolyte) est reproduite.

Finalement, nous avons calculé une solution des équations de PNP dans le domaine fréquentiel en utilisant les principes de la théorie du courant alternatif (Macdonald, 1953). Dans ce domaine, le temps de calcul est court, et les résultats de simulation sont la phase et l'amplitude de la résistivité complexe du milieu, ce qui nous permet de comparer nos résultats de simulation avec des mesures réelles extraites de la littérature. La même dépendance du temps de relaxation sur la concentration de l'électrolyte est retrouvée. La distribution du potentiel et les analyses de la densité du courant en présence et en l'absence du grain semi-conducteur montrent que celui-ci se comporte comme un isolant à basse fréquence et comme un conducteur à haute fréquence. Ce dernier résultat est en corrélation avec des modèles théoriques (par exemple., Wong, 1979 ; Revil *et al.*, 2015a), mais n'est pas corrélé avec nos mesures expérimentales et d'autre mesures expérimentales (par exemple, Mahan *et al.*, 1986 ; Hupfer *et al.*, 2016).

De plus, la simulation numérique montre que la forte concentration des porteurs de charges dans le grain rend le potentiel quasi instantanément constant dans le grain, et en conséquence, une petite variation du coefficient de diffusion de charge dans le semi-conducteur ne change pas le temps de relaxation global (en corrélation avec les mesures expérimentales).

Une solution 3D des équations de PNP est recommandée pour mieux reproduire l'intégralité des mesures expérimentales (la phase et l'amplitude de la résistivité complexe ainsi que la chargeabilité du milieu).

Chapitre 4

Applications de prospection géophysique sur un site archéologique

Sommaire

4.1 Introduction du site 101
4.2 Article : application de PP en archéologique 103
4.3 Conclusion 117

Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'une campagne de prospection géophysique sur un site archéologique. L'objectif de cette prospection est de délimiter les zones d'ateliers métallurgiques de fer afin d'estimer le volume des scories laissées sur place. Ce volume des scories est un indicateur important de l'activité de production de fer sur le site, et va aider les archéologues à préciser l'histoire du site. La méthode de Polarisation Provoquée Temporelle (PPT) a été utilisée pour contribuer à cet objectif. Le choix de cette méthode est basé sur la sensibilité de PP à la concentration des particules à conductivité électroniques (magnétite en particulier) présents dans les scories de métallurgie.

L'interprétation des sections de chargeabilité est basée sur deux faits : i) la linéarité de la chargeabilité par rapport à la concentration des matériaux de conductivité électronique (comme les scories) dans le milieu, ii) les sondages archéologiques qui permettent de valider la nature de la cible "scories" en considérant plusieurs sections électriques proches de ces excavations.

Les résultat de ce travail sont intégrées dans un papier soumis dans la Revue d'Archéométrie/Archéosciences, 2016. Nous commençons par une introduction du site suivi par l'article.

4.1 Introduction du site

Le site archéologique du Grand Bois sur la commune de Saint-Vincent sur L'Isle est un ancien domaine d'exploitation du fer et des ateliers pour la transformation du minerai en métal. Il se situé près de Périgueux en Dordogne et plus exactement à proximité de St-Vincent-Sur-L'Isle.

La figure 4.1 montre la position géographique de site. Ce site en question est composé de onze ferriers. De nombreuses fouilles ont été réalisées par des groupes d'archéologues. Les fouilles archéologiques sur le site ont dégagé du mobilier divers (poteries) et les fondations d'un bâtiment. Ces sondages archéologiques montrent aussi que les amas des scories se trouvent sur une base sidérolithique (voir la figure 4.2), ce qui correspond à un contraste électrique assez fort entre ces deux couches. Une première estimation du volume des scories s'est fait sur la base des examens de surface et de quelques sondages. Ainsi, on estime préalablement qu'au moins 1600 m^3 de scories ont été laissées en place. Dans ce contexte, la géophysique intervient pour donner une estimation plus précise du volume de scories sur le site.

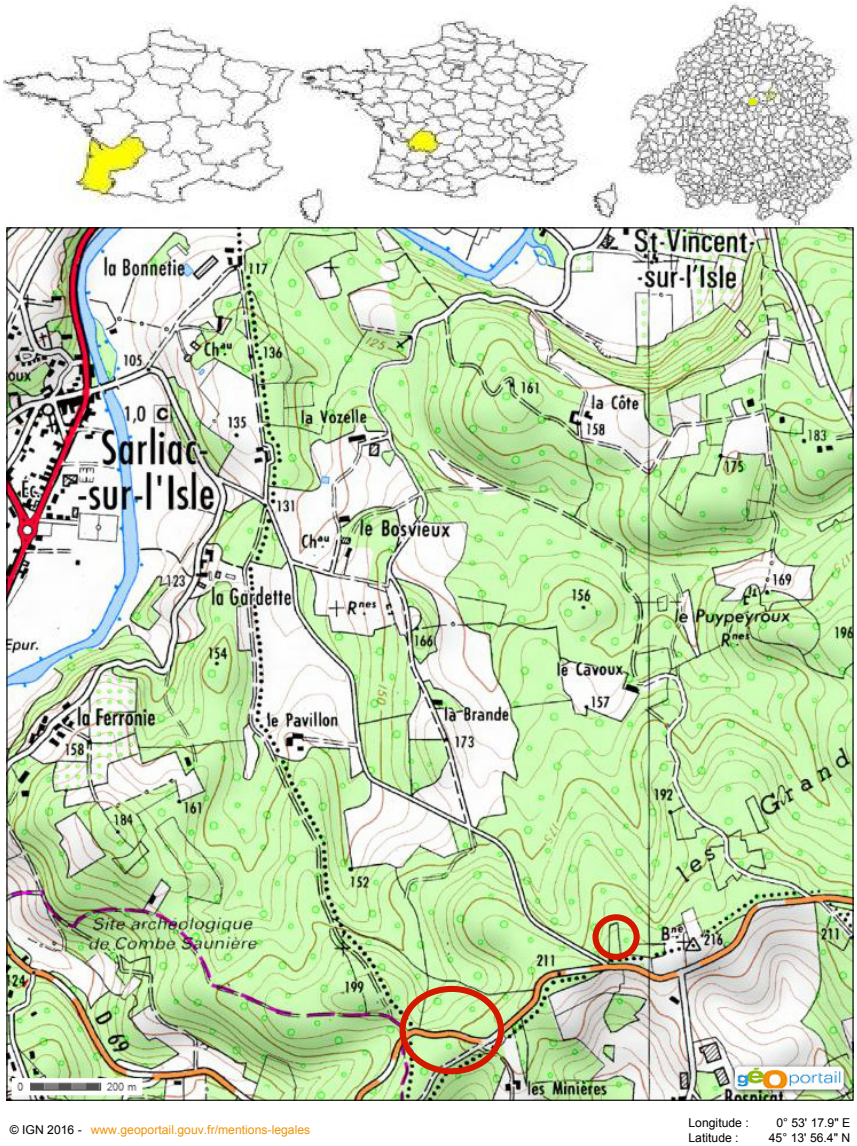

Figure 4.1 : *Carte de la localisation du site.*

4.2 Article : application de PP en archéologique

La polarisation provoquée, outil géophysique pour l'estimation des productions paléosidérurgiques

(Cet article a été accepté dans le Revue d'Archéométrie/Archéosciences.)

Nicolas Florsch[1,*], Feras Abdulsamad[2], Bonnenfant Jeremy[3], Christian Camerlynck[2]

[1] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, IRD, UMI 209, UMMISCO, Bondy, France

[2] Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619 Metis, Paris, France

[3] UBM, CNRS, UMR 5607, AUSIONUS, Bordeaux, France.

[*] Corresponding author

Résumé

Estimer l'ampleur d'une ancienne exploitation minière profite à l'historien dans sa recherche de quantification des richesses seigneuriales. S'agissant du fer, c'est aussi du pouvoir militaire dont il peut s'agir. Mais en l'absence d'archives préservées, il faut en passer par l'archéologie car alors seuls les vestiges du terrain permettent une estimation de la production de métal. Les méthodes géophysiques, prises comme outils de cartographie des amas de scories, peuvent contribuer à la compréhension d'un site métallurgique. Toutefois, les méthodes classiques, magnétiques, électriques et électromagnétiques ne sont pas des proxys directs des volumes de scories abandonnées. Elle ne fournissent pas une réponse spécifique et ne sont pas conservatrices (la réponse intégrale n'est pas proportionnelle à l'intégrale des masses ou volumes). Par contre, la méthode de Polarisation Provoquée (PP), d'ailleurs traditionnelle pour la recherche minière depuis le milieu du XXe siècle, offre, pour les amas de scories, une réponse spécifique, linéaire, conservative. Nous l'utilisons au lieu-dit « Grand Bois », sur la commune de Saint-Vincent-sur-l'Isle (Dordogne, France), pour un site d'extraction actif du XIe au XVe siècle. La PP nous permet de caractériser la géométrie de l'amas de scories et par suite rend possible l'estimation du volume de fer produit sur la plateforme majeure du site étudié.

Mots clés *: Polarisation Provoquée, paléométallurgie, amas de scories, Saint-Vincent-sur-l'Isle.*

Abstract

Assessing the importance of an ancient iron production site benefits to the historian in his research about Seigneurial wealth and strategies, including military needs. When preserved archives are lacking, archaeology is a mandatory framework, and only site artefacts allow for production assessment. Applied geophysical methods, as tools for slag heap characterization, help to understand site spatial organization. However, magnetic and electromagnetic methods do not preserve means, and do not lead to conservative estimators. Conversely, Induced Polarization (IP), which is by the way widely used in mining research since the middle of the 20th century, offers a specific and linear response. We use it on the "Grand Bois" (Saint-Vincent-sur- l'Isle, Dordogne, France) where it allows characterizing the shape of the slag heaps, and finally leads to a suitable iron ancient production.

Keywords *: Induced Polarization, ancient metallurgy, slag heaps, Saint-Vincent-sur- Lisle.*

Introduction

Problématique archéologique

Le volume de métal fer produit sur un site ou une région donnée sur une période donnée constitue un indicateur économique important de l'activité industrielle diligentée par l'autorité seigneuriale ou royale qui octroie les concessions minières. S'agissant de sites d'ampleur, le fer produit est transporté hors des districts miniers, vers les lieux de son utilisation. L'estimation des volumes extraits de minerai est difficile par définition, ces volumes ayant disparu, ce qui rend subséquemment l'estimation du métal produit difficile.

Le chercheur se convainc rapidement qu'un des meilleurs « proxy » possible du volume de fer produit est accessible par l'intermédiaire du volume de scories rejetées sur le site. A partir de sites où le volume de fer est connu par ailleurs, il est possible de remonter au coefficient permettant la conversion du volume de scories en volume de fer. (voir par exemple Decombeix *et al.* (1998)).

Le plus souvent, pour des sites non remaniés par des travaux contemporains, l'archéologue a de bonnes raisons de penser que les amas de scories sont préservés. Le facteur de conversion en fer produit dépend du type de minerai et va varier selon le district, tout en restant valable pour un ensemble donné, dès lors que l'on peut disposer d'un estimateur de ce coefficient. L'archéologie expérimentale est une des approches fécondes et alternatives à des recherches plus traditionnelles, qui permet de consolider l'estimation de ce rendement. Parallèlement, une cartographie (ou spatialisation) des scories contribue également à comprendre l'organisation opérationnelle d'un site d'ateliers, et peut apporter un éclairage complémentaire sur la chaîne de traitement.

Les amas de scories résultent d'un démantèlement continu ou discontinu des coulées obtenues à la base des fourneaux. Elles présentent un granoclassement hétéroclite, allant de blocs pluridécimétriques à de la poussière, et la masse volumique en grand des amas est souvent voisine ou inférieure à 2000 kg/m^3 en raison d'une forte proportion de vides entre les blocs les plus volumineux. La densité est également déterminée par la proportion, parfois importante, de bulles.

Pour le site de Dordogne qui nous concerne dans ce travail, on observe une interface entre les couches de scories et le terrain sous-jacent particulièrement franche : la transition est brutale, la limite stratigraphique très prononcée. Même pour les sites les plus anciens, la couche de scories n'est pas mélangée au sol, pour la simple raison que le sol sus-jacent est souvent absent, ou très peu développé. A noter que ces scories présentent une perméabilité en grand telle que rien ne retient longtemps l'eau en surface là où elles sont présentes. La situation est ainsi très différente

de la plupart des sites de montagne, où les scories sont mêlées au tout venant du colluvionnement. Dans ce dernier cas, l'obtention d'un estimateur nécessite la spatialisation de la proportion de scories au sein du colluvionnement.

Le site archéologique faisant l'objet de la présente étude se situe en Dordogne à une quinzaine de kilomètres de Périgueux, au lieu-dit « Les Grands Bois » sur la commune de Saint-Vincent-sur-l'Isle (voir annexe). Il comporte plusieurs ateliers sidérurgiques : on y dénombre onze ferriers, ciblant les lieux où la production du fer s'organisait. Dix d'entre eux se situent dans la partie sud-ouest du site et un (le numéro 10) est à environ deux kilomètres à l'est du numéro 1. La production de fer de ce petit ferrier isolé à l'est est supposée être la plus ancienne, datant du 11e siècle. Les autres auraient une activité plus récente, datée de la deuxième moitié du 13e siècle jusqu'à la première moitié du 15e siècle (Bonnenfant, 2015a). Sur le ferrier le plus important, il existe des traces d'un bâtiment. Les fouilles archéologiques ont permis de mettre au jour divers mobiliers domestiques : pots, marmites et des plaques foyères (Bonnenfant, 2015b). Le bâtiment correspondrait à un espace dédié à la vie des ferrons sur leur lieu de travail. On sait que la production de fer brut à cette époque se faisait à l'aide de bas fourneaux. La réduction, qui ne nécessitait pas que le métal fût porté à la fusion, conduisait à une « loupe de fer », que le métallurgiste expurgeait des restes de charbons de bois et d'autres impuretés, par un martelage technique : le cinglage. Mais le four rendait un volume encore plus important de résidus, les « stériles », qui s'écoulait en masse pâteuse, magmatique, de la base du foyer. Ce sont ces résidus qui constituent les scories.

Actuellement en forêt, le ferrier principal couvre environ 2600 m^2. Il se situe à 210 mètre d'altitude, au sommet d'un plateau constitué d'une poche sidérolitique. Il est encadré par deux rivières : l'Isle et l'Auvezère. Au Nord de ce ferrier, et juste à côté, une grande zone a été défrichée par le propriétaire en 2014.

Le ferrier 1 qui nous intéresse étant le plus grand, il est aussi le plus représentatif de la production métallurgique de l'époque. Il occupe un terrain marqué par un fort relief, avec des ondulations de longueur d'onde allant de 3 à 15 mètres et ayant une amplitude maximale de 3 mètres. La photo de la figure 4.2 montre clairement la disposition des scories sur le substratum sidérolitique. Le mur de la couche de scorie elle-même est fortement ondulé. La brutalité de la transition détermine des réponses géophysiques très franches, la polarisation provoquée répond en effet avec un signal fort sur les scories, mais faible sur la couche sidérolitique (malgré la présence de nodules ferrugineux).

Il n'existe aucune mention de ce site dans les archives. Les recherches sont donc menées pour comprendre son fonctionnement et pour atteindre in fine à l'importance du site du point de

Figure 4.2 : *La limite entre les scories et le substratum apparaît bien, avec une transition brutale.*

vue historique. Avant les opérations de prospection géophysique, l'estimation du volume de scories est de 1585 m^3 ce qui est indicateur d'une grosse production de fer et donc d'une exportation au niveau régional ou plus. Néanmoins, ce volume est estimé à partir de l'enveloppe du ferrier en surface et de la base de la couche de scories, telle qu'elle a pu être échantillonnée dans les sondages archéologiques, ces derniers ne pouvant donner que des informations ponctuelles. La géophysique a justement pour but d'obtenir une estimation plus précise de ce volume.

La Polarisation Provoquée

La méthode PP peut être vue comme une extension de la méthode électrique, dont elle emprunte les principes géométriques et protocolaires de terrain. Mais tandis que cette dernière concerne des courants galvaniques continus -donc à fréquence nulle-, la PP explore un spectre de fréquences allant de quelques milliHertz (mHz) à quelques kiloHertz (kHz). Deux gains résultent de cette extension. D'une part, les spectres, sur ce domaine de fréquences, peuvent dépendre de 2 à 5 paramètres qui sont autant de degrés de liberté (contre un seul, la résistivité, en courant continu). D'autre part, la physique en jeu n'est pas la même : elle porte sur la polarisation diélectrique.

Le phénomène de polarisation est universel. Il désigne la situation d'un équilibre d'électroneutralité rompu. En effet, dans les milieux naturels contenant des électrolytes et donc des cations et des anions, un courant injecté dans le sol au moyen de deux électrodes provoque une redistribution spatiale des charges positives et négatives, laquelle dépend également du temps. Dans les scories, les particules à conductivité électronique (magnétite, certains sulfures)

présentent une forte polarisabilité. Décrivons succinctement le principal mécanisme en jeu, le lecteur pouvant se référer, pour la théorie détaillée, aux récents articles de Revil *et al.* (2015a,c).

Mécanisme de la polarisation provoquée

Les particules à conductivité électronique présentent une conductivité très élevée par rapport à la conductivité de l'encaissant. Selon Olhoeft (1981), pyrite et galène présentent des résistivités de l'ordre de 0.001 Ω.m et même 10 fois moins pour la magnétite. Un déséquilibre de charge intervient alors au sein de ces particules. Ce sont, en quelque sorte, ces déséquilibres de charge que l'on cherche à mesurer. Dans un encaissant qui est pratiquement un million de fois plus résistant, au temps près, très court, de migration des électrons et trous d'électrons dans la particule, cette dernière est équipotentielle ; ou encore, le champ électrique total à l'intérieur de la particule s'annule. Ainsi, les charges mobiles dans la particule s'organisent de sorte à compenser exactement le champ électrique primaire. Vu de l'extérieur de la particule, cette dernière devient un petit dipôle électrique, qui porte une double influence sur son voisinage, selon que l'on considère ce qui se passe dans la couche de Stern (environ sur une dizaine de nm d'épaisseur) ou plus loin, à une distance de l'ordre du diamètre de la particule.

Dans la couche de Stern, il apparaît une migration des charges externes (les ions) qui répondent aux charges internes (électrons et trous), l'équilibre s'établissant en raison du carré du diamètre du grain et en raison inverse du coefficient de diffusion des ions dans la couche. Dans cette couche, l'on peut dire que les forces intervenant sont surtout des forces de Coulomb et des forces de viscosité. Hors de la couche de Stern, les ions de la solution répondent également à la sollicitation électrostatique du dipôle, mais dans un contexte de compétition entre une auto-organisation électrostatique et une tendance à la dispersion thermique (brownienne). Les équations qui rendent compte de l'ensemble du phénomène sont dites de Poisson-Nernst-Planck et sont non-linéaires, ce qui complique les approches théoriques (voir par exemple Zheng et Wei (2011)). Toutefois, des modélisations numériques récentes et adaptées à la PP rendent assez bien compte de ces phénomènes microscopiques (Abdulsamad *et al.*, 2016a).

A l'échelle du terrain, le récepteur mesure la somme des effets de tous les dipôles microscopiques. Trois modes peuvent être mis en œuvre :

- L'approche temporelle, avec un courant émis qui est brutalement coupé, suivi d'un temps d'écoute où l'on peut observer la dépolarisation du milieu, comme l'ont observé les découvreurs de la PP en 1920 (Schlumberger, 1930). En première approximation, l'on observe une décroissance exponentielle de la tension, avec une certaine amplitude et constante de temps caractéristique

(une fraction de secondes à quelques secondes).

- L'approche « fréquentielle », importante dans l'histoire minière, où le courant est injecté en alternatif rectangle, à deux fréquences différentes choisies entre 0.1 et 10 Hz

- L'approche spectrale, où toute la fonction de transfert fréquentielle est presque continûment explorée entre 0.001 et 10 Hz (typiquement).

La progression de la méthode a suivi l'évolution des techniques de mesure, de plus en plus fines et automatisées. Initialement, et jusqu'à la fin du 20e siècle, les cibles de la PP sont celles qui produisent un très fort signal (une très forte chargeabilité). Ce sont principalement des gisements miniers de sulfures disséminés, pour lesquelles non seulement la méthode excelle, mais est même souvent exclusive. En ce 21e siècle, et suite aux progrès instrumentaux, la PP spectrale est devenu possible, et les progrès concomitants de l'électronique permettent d'appréhender les signaux faibles de cibles environnementale (Kemna *et al.*, 2000, 2012). Ainsi utilise-t-on la PP, entre autres exemples, pour la délimitation de pollutions par exemple aux hydrocarbures, comme dans Kemna *et al.* (2004), ou encore pour la détermination de la perméabilite (Revil et Florsch, 2010).

Pour les deux premières méthodes temporelles et fréquentielles, le lecteur peut se référer par exemple à Telford *et al.* (1990), ou à Parasnis (1997). En ce qui concerne la polarisation provoquée spectrale, on pourra se référer par exemple à la thèse de Sheen (2016), qui constitue une synthèse. Seigel *et al.* (2007) propose une histoire résumée de la méthode, qui toutefois n'intègre pas les dernières évolutions.

Nous avons utilisé l'approche temporelle classique, notamment pour sa rapidité de mise en œuvre sur le terrain et son efficacité sur les milieux bien polarisable (ce qui est le cas des scories). Le courant injecté est pratiquement une alternance de courants dans les deux sens, avec un créneau d'écoute, sans injection, durant lequel le potentiel, forcément secondaire, est enregistré ou au moins intégré. L'alternance permet une compensation de la « polarisation spontanée ».

Le principal paramètre retenu est l'intégrale de la courbe de décroissance, que l'on nomme la « chargeabilité ». Selon le type de normalisation, la chargeabilité est sans unité (souvent en % ou en mV/V) ou en milli-seconde (ms). La figure 4.3 illustre les alternances de courant et le signal mesuré.

Dans le domaine de la paléométallurgie et de la paléosidérurgie, plusieurs travaux antérieurs valident l'utilisation de la PP pour la détection est la caractérisation géométrique des amas de scories Weller *et al.* (2000) ; Ullrich *et al.* (2007) ; Meyer *et al.* (2007) ; Florsch *et al.* (2011, 2012) ; Placencia-Gómez *et al.* (2015). Signalons que la polarisation provoquée est également possible sur des bois anciens (Schleifer *et al.*, 2002) : son champ d'application archéométrique déborde du seul

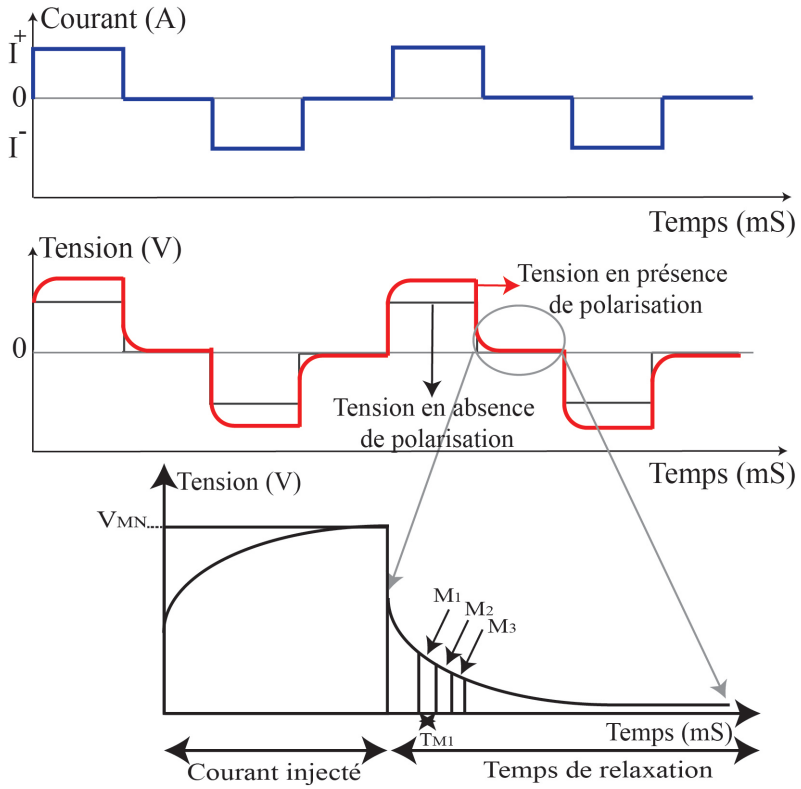

Figure 4.3 : *Signaux mis en jeu en polarisation provoquée. En haut, le courant alternatif, de quelques centaines de milli-ampère, est constitués de créneaux de durée choisie (0.5 à 2 secondes typiquement. Au milieu, la tension (réduite de la polarisation spontanée des électrodes) montre le retard au chargement et au déchargement. En bas, la courbe de décroissance avec les fenêtres de calcul de chargeabilité.*

cas métallurgique, et les applications de prospection par PP dans le domaine de l'archéométrie en sont certainement à leur débuts.

Matériel et méthode

Les dispositifs géométriques utilisables pour la PP sont les mêmes que pour les méthodes électriques ; on retrouve les protocoles de « traînée » (cartographie 2-D), de tomographie 2-D et 3-D, de sondage électrique (souvent dénommés « panneau électrique » en France). Pour la tomographie, les électrodes, pré-positionnées, sont connectées au générateur et au voltmètre ad hoc selon une séquence définie par avance. A deux dimensions (une horizontale, l'autre verticale), les différentes combinaisons explorent les résistivités apparentes dans l'axe du profil et pour différentes profondeurs. C'est là le principe habituel de la tomographie électrique, étendue ici en « résistivité complexe ». Ainsi, la PP spectrale (qui est la méthode la plus générale) revient à prendre en compte les composantes en phase et en quadrature, en fonction de la fréquence, d'une résistivité rendue complexe. Les présentations de Loke (à télécharger sur http://www.geotomosoft.com/)

également « PI » du programme d'inversion que nous avons utilisé (RES2DINV, Loke et Barker (2004)), constituent une bonne introduction concernant la tomographie de polarisation provoquée.

Implantation des mesures sur le terrain et protocole de mesure

L'appareillage utilisé dans ce travail est un Syscal Pro® de Iris Instrument. Un profil de mesures comporte ici 48 électrodes en ligne, espacées de 1m. Pour les résultats de mesure, le géophysicien utilise la « pseudo-section », terme relatif au mode de représentation en fonction de l'offset le long du profil et en fonction de la profondeur d'investigation. En effet, les mesures sont reportées, en x horizontalement et en fonction de la profondeur, verticalement, selon un « z » conventionnel, (« pseudo-z ») choisi pour rendre la représentation des données brutes, commode. L'image à deux dimensions (x,z) obtenue est appelée « pseudo-section ». Afin de reconstituer des résistivités « vraies », les données alimentent un programme d'inversion. Ce dernier fournit en sortie une « section de résistivité » qui reproduit la réalité, avec toutefois certaines limites de résolution. En réalité, le programme d'inversion fournit une solution (une section de résistivité), donc une répartition selon x et z, telle que la pseudo-section que l'on peut déduire par calcul de ce modèle ressemble bien aux mesures (souvent à mieux que 3% près).

Il est important de lister les limitations de cette technique d'imagerie très répandue (ERT=Electrical Resistivity Tomography en anglais).

- Dans un tel processus, un modèle 2-D est mis en œuvre, tandis que la réalité est 3-D (il existe une tomographie 3-D, mais son apport relatif s'inscrit dans une recherche de compromis efficacité-coût).

- La limite de résolution est fixée par la nature de la physique mise en jeu ; à moins d'hypothèses fortes sur le modèle, la résolution est de l'ordre du quart de la profondeur (ceci restant subjectif selon la répartition des résistivités dans le sous-sol)

- En aucun cas la solution n'est unique. Celle affichée résulte de choix algorithmique et d'a priori dont le moindre n'est pas que l'on recherche une solution lisse (sur la base que la résolution est de toute manière limitée).

Au total, 15 pseudo-sections ont été réalisées, numérotées P0 à P14. La P14 ne comporte que 24 électrodes car elle se trouvait en bordure de terrain et en partie sur la route. La section P0 est en extrémité du site, sur la partie qui a été défrichée. Elle peut servir, à ce titre , de référence de signal nul, en quelque sorte, car aucun signal PP n'est attendu sur cette section qui se situe en dehors de la zone à scories (ce qui est confirmé par la pseudo-section obtenue, non présentée ici). La Figure 4.4 montre l'implantation géoréférencée en système de coordonnées

Lambert 93 de ces pseudos-sections, en superposition avec la topographie locale.

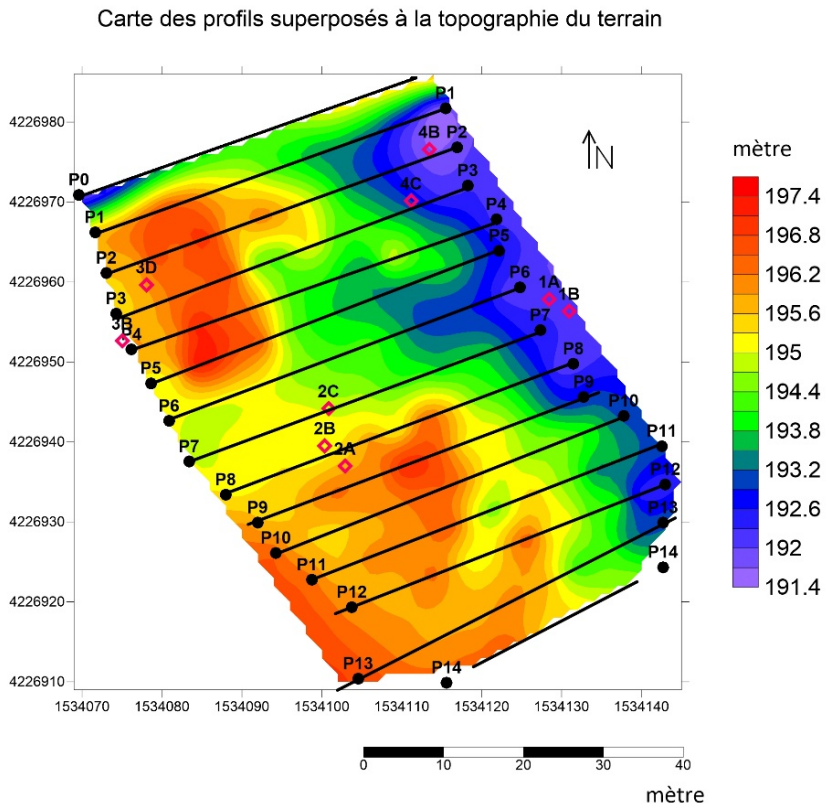

Figure 4.4 : *Carte géoréférencée en Lambert 93 (RGF93), avec l'altitude en mètre, l'implantation des sections (en noir). Les carrés rouges sont des repères topographiques.*

Le dispositif utilisé est le Wenner-Schlumberger réciproque, avec les électrodes de réception (M et N) aux extrémités, et les électrodes d'injection (A et B) de part et d'autre du milieu de MN. L'utilisation d'un dispositif réciproque (inversion des couples (AB et MN) permet une parallèlisation qui conduit à un gain significatif de la durée d'obtention d'une séquence compète de mesures. Chaque pseudo-section comporte environ 600 mesures. Les électrodes utilisées sont en acier. Nous avons également testé des électrodes impolarisables ($Cu/CuSO_4$). Elles permettent de réduire le bruit d'un facteur 2, ce qui est a priori notable. Mais ce gain n'opère que lorsqu'une électrode venant d'être utilisé en émission sert tout de suite après en réception : l'électrode reste bien polarisée quelques temps. En arrangeant le protocole de sorte à éviter ce cas de figure, quelques points sont perdus, mais le bilan final indique que l'on gagne, sur une durée donnée, bien plus de points avec les électrodes en acier, car leur implantation est notablement plus rapide.

Pour parfaire les résistances de prise de terre et optimiser le travail, les électrodes ont systématiquement été arrosées avec une eau légèrement salée, puis laissées quelques minutes au repos, avant de lancer les séquences de mesures.

Topographie

Le relief est localement important (Figure 4.2). Les électrodes sont implantés tous les mètres, les intervalles étant pris horizontalement (et non pas selon l'abscisse curviligne le long des pentes). Leurs positions en (x,y,z) sont relevées au théodolite. Le relief le long du profil modifie la répartition du courant dans le sol, et le programme d'inversion RES2DINV prévoit la prise en compte du relief de sorte à en corriger les principaux effets. Les effets latéraux du relief sont limités (mais non nuls), parce que le dispositif et le courants suivent une même direction (celle du profil).

Exemple de section et utilisation

La Figure 4.5 montre les sections P12, en chargeabilité et résistivité respectivement. Une certaine corrélation existe, elle est inhérente au fait que les scories présentent un contraste avec l'encaissant tant en chargeabilité qu'en résistivité. Toutefois, le contraste de résistivité n'est pas discriminant : il existerait tout aussi bien avec un amas de pierres, tandis que la réponse en PP ne peut avoir lieu que lorsque le matériau est effectivement polarisable. Une corrélation souvent trouvée entre réponse PP et réponse électrique conduit certains auteurs à normaliser la réponse PP par rapport à la résistivité. Précisons que cela a du sens dans un formalisme où l'on sépare simplement la partie réelle de la partie imaginaire de la réponse spectrale. Il en est ainsi avec le modèle spectral de Cole-Cole (Cole et Cole, 1941), tel qu'est utilisé par Pelton (Pelton *et al.*, 1978), si tant est que l'on fait cette séparation des deux parties. En effet, ce modèle place un terme de résistivité pure en facteur du terme qui dépend de la fréquence. On a une expression de la forme :

$$\rho(w) = \rho_0[a(w) + ib(w)] = \rho_0 a(w) + i\rho_0 b(w) = Re(w) + iIm(w) \tag{4.1}$$

si bien qu'il faut diviser la partie imaginaire $Im(w)$ par ρ_0 si l'on veut observer la composante imaginaire intrinsèque. (La question ne se pose pas lorsque l'on travaille en amplitude et phase, puisque la phase opère directement cette division). Toutefois, lorsque la chargeabilité a été normalisée par rapport au voltage avant coupure, cette normalisation doit être évitée. Du reste, l'exemple de Florsch *et al.* (2012), dans leur figure 4, montre une nette indépendance des signaux « résistivités » et « chargeabilité », puisque la variation d'une décade de la résistivité n'est pas associée à une variation visible de la chargeabilité (il s'agissait sur ce site de scories davantage mélangées à de la terre).

Mais une corrélation entre le terme résistif et la chargeabilité a pu être observée sur d'autres sites dès lors que le matériau ciblé présente à la fois, pétrographiquement parlant, une forte

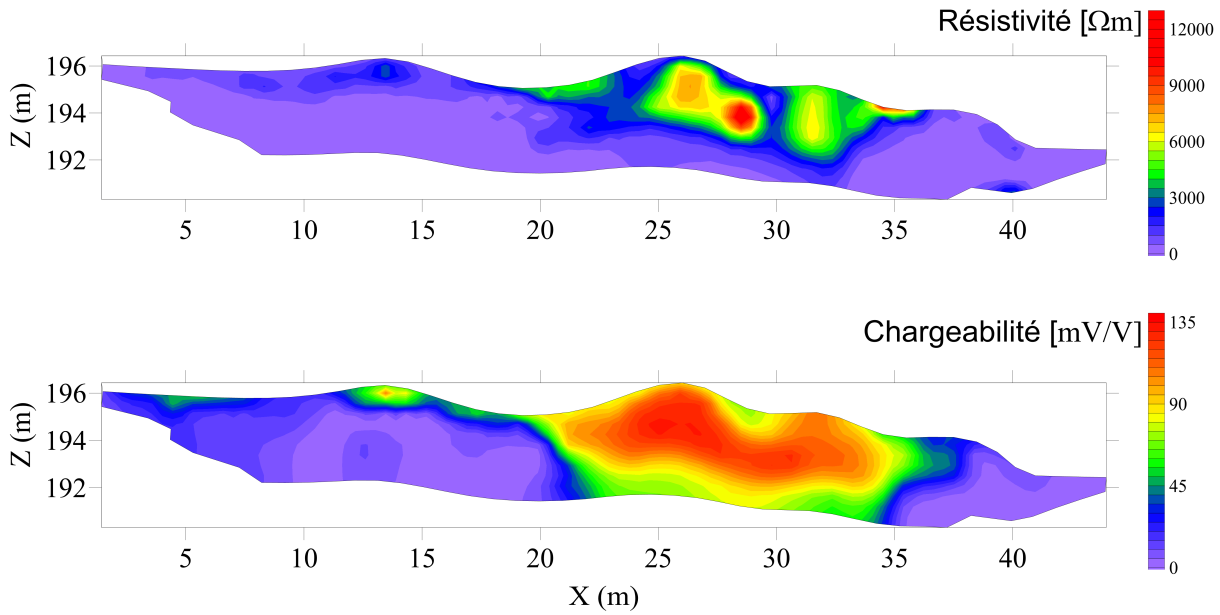

Figure 4.5 : *Résistivité (en haut) et chargeabilité (en bas) de la section 12, après inversion sur RES2DINV.*

résistivité et une forte chargeabilité. Par ailleurs, dans le cas d'amas de galets sans remplissage des interstices, on a pu observer une chargeabilité sans que l'on puisse invoquer de matériau polarisable. Il est possible que ce soient les contacts des galets entre eux qui constituent des interfaces capacitives. Pour l'heure, ces questions relèvent encore de la recherche.

Conversion en épaisseur de scories et cartographie de cette épaisseur

Notre objectif principal est d'estimer le volume de scories en présence. Cela doit être entrepris dans un contexte où les sondages archéologiques révèlent une couche de scories homogène mais d'épaisseur très variable recouvrant le sidérolitique : c'est du « tout ou rien », et il n'est pas observé, dans la couche contenant les scories, de variation significative de concentration de ces dernières. La transition brutale se fait en quelques centimètres, comme cela est bien illustré sur la figure 4.2.

En conséquence, calculer le volume de scorie revient à calculer le volume compris entre la surface et la base des scories. Cette démarche est différente de celle utilisée par Florsch *et al.* (2011) dans laquelle une relation affine entre la chargeabilité et la concentration de scories, relation calibrée en laboratoire, était utilisée.

Pour la détermination de l'interface (la base des scories), nous avons utilisé une idée simple, appliquant en cela un rasoir d'Ockham. Nous avons considéré que l'interface se situe, pour chaque section, sur l'iso-valeur correspondant à la moitié de la valeur maximum de chargeabilité

rencontrée sur la section. Une justification possible de cette règle repose sur la linéarité de la réponse PP par rapport à la concentration de scorie, en prenant en compte la concentration en tout ou rien : ou bien 100% de scories, ou bien 0%.

Nous avons cherché les limites de ce raisonnement via des modélisations. Nous avons observé que la limite ainsi définie n'est pas réellement distinguable en pratique du point d'inflexion de la courbe de décroissance de la chargeabilité avec la profondeur, et que la méthode est validée même en présence de forts contrastes de résistivité.

Il est pertinent ici de faire une remarque générale concernant cette propriété de linéarité de la réponse PP, linéarité « par rapport aux structures ». Celle propriété n'existe pas en résistivité, si bien qu'une estimation de teneur en eau, par exemple, via la loi d'Archie, ne peut être qu'erronée (sauf si l'on ne considère que de faibles variations, auquel cas il est possible de linéariser localement, c'est-à-dire de considérer les anomalies comme des perturbations). La méthode électrique « bute » en effet dans les extrémités de ses lois d'équivalence : la moyenne n'est généralement pas conservée. Prenons l'exemple d'un objet conducteur enfoui, de conductivité qui serait infinie, dans un encaissant classique : les résistivités apparentes et inversées ne permettraient pas de recouvrer cet infini. Ainsi, tandis que la moyenne des conductivités est infinie (puisqu'il existe un domaine où la conductivité est infinie), les conductivités reconstituées après inversion sont bien à moyenne bornée. De la même manière, une cavité, de résistivité infinie, ne peut être détectée que comme un bon résistant.

La polarisation provoquée ne présente pas ces limites, et offre une bonne linéarité. Cette propriété peut être vue comme résultant du fait que le PP peut, elle, être présentée comme une perturbation du problème électrique, où l'on adjoint, à la conductivité classique, un terme de perturbation imaginaire pur et petit.

Enfin, un argument sur la linéarité provient des résultats d'autres campagnes, notamment celles faite en Ariège (France) sur le site d'Aulus-les-Bains et présentée dans Florsch *et al.* (2012). La masse de scories estimée à partir de la géophysique a pu être comparée à celle effectivement excavée. L'écart était de 6%. Cependant, en effectuant une modélisation suivie d'une inversion l'écart a pu atteindre 20%, ce qui est moins bon. La cause de cette différence (la réalité meilleure que la modélisation) n'est pas comprise, sans doute faut-il l'attribuer aux incertitudes.

Passage à la carte des épaisseurs

Les épaisseurs obtenues sont le long des profils visibles sur la figure 4.4. Ils sont espacés les uns des autres d'environ 5 m. Pour produire une carte, il convient d'interpoler ces données,

et c'est préférentiellement au krigeage, que nous avons eu recours. La surface topographie et la base des scories ont été interpolés séparément, et le volume des scories est ensuite obtenu par intégration de la différence. Sur l'échelle du prospect, le variogramme de la topographie relève d'un modèle linéaire. Celui de la surface basale (mur) de la couche de scorie est affine, avec un petit effet de pépite. La carte des épaisseurs est présentée dans la section consacrée aux résultats (figure 4.6).

Estimation de l'erreur

Le krigeage permet d'estimer une erreur formelle. Toutefois, la détermination de l'épaisseur des scories passe par de nombreuses étapes, qui vont du choix de la méthode géophysique au pointage manuel des sections, via l'inversion par RES2DINV. L'erreur est très difficilement estimable avec fiabilité. Elle dépendrait ici de la topographie accidentée, de la densité des scories, malgré tout un peu variable, de choix divers (élimination de certaines mesures aberrantes) etc.

Les géophysiciens savent que les erreurs d'estimation de campagnes géophysique opérées dans les milieux naturels avoisinent souvent les 20%. Cela est valable du moins en l'absence d'a priori forts, et nous pourrions retenir cette valeur en adoptant une posture de prudence. Toutefois, il peut être fait état dans le cas présent d'a priori solides : homogénéité de la couche de scorie, passage brutal au substratum sidérolitique, et leçons tirés des précédentes recherches relativement à la linéarité. Sans calcul avéré, l'erreur d'estimation globale pourrait être deux fois moindre.

Résultats

La figure 4.6 donne la carte des épaisseurs de scories, résultat de la chaîne de traitement décrite plus haut.

Elle montre, au SSE un amas principal, où l'épaisseur atteint presque 5 m, tandis qu'une deuxième accumulation plus modeste existe au NW avec une épaisseur qui ne dépasse pas 3 mètres. Entre les deux, un épandage peu structuré fait de 1 à 2 m d'épaisseur. L'intégration du volume de cette couche (directement faite avec le logiciel surfer) conduit à une estimation de 2240 m^3 (à 10% près si l'on retient l'estimation faite plus haut). C'est environ 40% de plus que l'estimation initiale de 1600 m^3 fondée sur la reconnaissance de surface et au sein des sondages. La densité des scories étant proche de 2, il y aurait là environ 4500 tonnes de scories, qui correspondraient, pour ce ferrier n°1, à une production de fer comprise entre 3200 et 4000 tonnes.

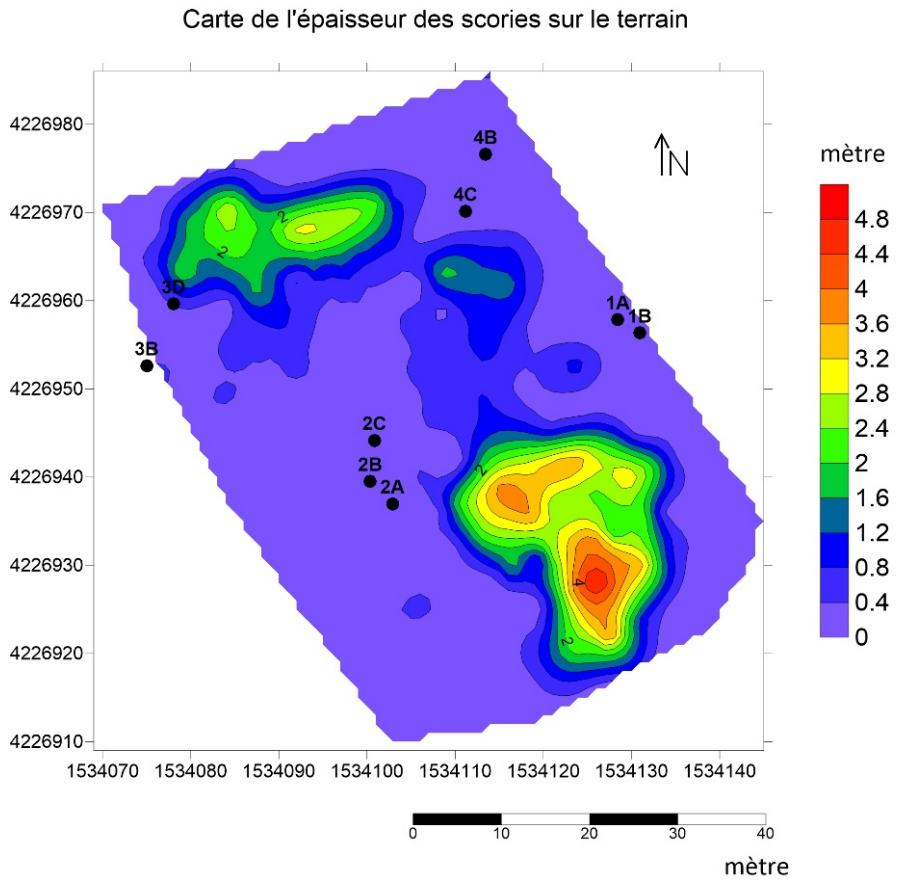

Figure 4.6 : *Carte des épaisseurs de la couche de scorie, obtenue par synthèse des sections de chargeabilité.*

4.3 Conclusion

L'étude confirme le potentiel de la méthode de polarisation provoquée pour la caractérisation de sites sidérurgiques anciens. Elle se présente aujourd'hui comme la seule méthode d'estimation des volumes de scories qui soit alternative aux sondages. Elle est non invasive et permet de déterminer la géométrie et enfin le volume de tels amas de résidus.

La réponse en chargeabilité est linéaire par rapport à la concentration de scories. En cela, la polarisation provoquée se distingue des méthodes électriques classiques, ces dernières ne possédant pas cette propriété de linéarité vis-à-vis des structures. Cette linéarité, qui permet après conversion par une loi linéaire ou affine d'estimer le tonnage des scories, se démontre également en considérant que le « signal PP » relève d'une perturbation (au sens de la théorie mathématique des perturbations) de la résistivité.

Ainsi, les deux propriétés que sont d'une part la spécificité de la réponse PP aux scories de métallurgie du fer et d'autre part la linéarité de la réponse par rapport à la concentration aux scories, conduisent à proposer un usage plus systématique de la PP pour ce type d'étude

paléométallurgique.

Toutefois, l'usage de la méthode PP à d'autres type de métallurgie (argent, cuivre) reste à explorer : ce qui est fait ici ne va, pour l'heure que pour le fer, et l'intérêt d'une telle démarche pour la métallurgie des non-ferreux reste à étudier.

Remerciement

Le laboratoire UMMISCO, UMI n°2029 IRD-UPMC et le Conseil Général de la Dordogne ont, grâce aux financements accordés, permis cette étude. Les étudiants de M1 de l'UPMC : Manon Cassagnole, David Durka et Séréna Delar, ont grandement participé aux opérations de terrain et au traitement des données.

Annexe

Fiche descriptive du site dit « Les Grands Bois » et localisation des ferriers, la zone en quadrillée représente les terrains altérés par le défrichage.

Région : Nouvelle Aquitaine
Département Dordogne
Commune : Saint-Vincent-sur l'Isle
Lieu-dit : Les Grands Bois
Sections et parcelles : B2 411 et B2 326
Coordonnées Lambert 93 : (X=534212 ; Y= 6460401) et (X=535493 ; Y=6460784)
Altitude : 195 et 200 m

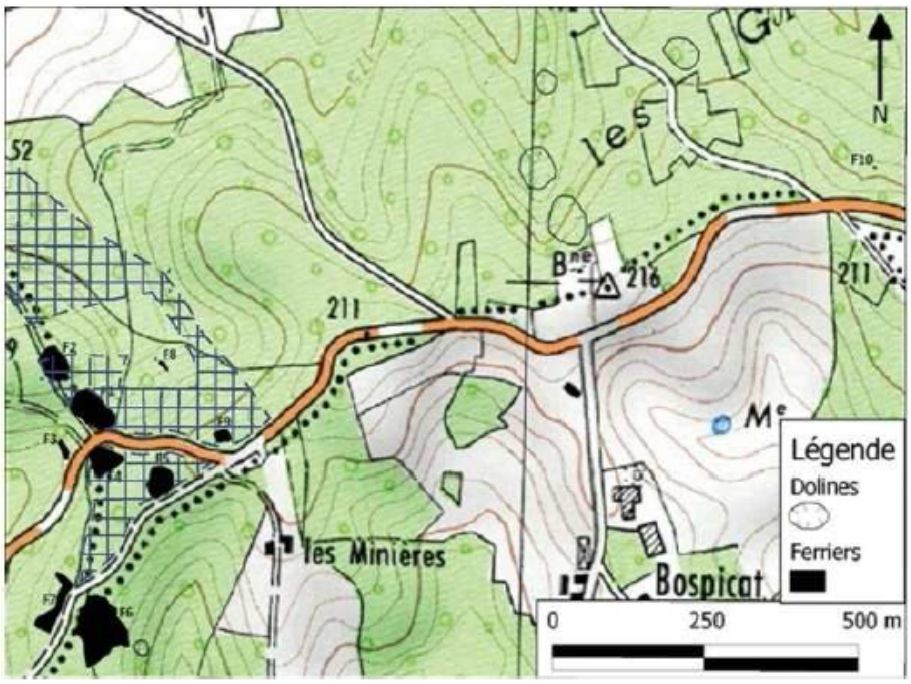

Figure 4.7 : *Emplacement des ferriers sur le fond topographique, la flèche indiquant le ferrier étudié (les autres ayant été fortement remaniés par des travaux forestiers).*

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse portent sur l'étude de l'origine du signal mesuré en Polarisation Provoquée. De fait que, le signal observé en PP est une somme des signaux produits par des processus à l'échelle microscopique. L'origine, la source du signal mesuré sont des éléments très important à comprendre pour interpréter les données de PP. Les résultats présentés au cours de cette thèse permettent d'enrichir notre connaissance sur deux cas particuliers des signaux de PP.

Dans le premier cas, le signal observé à haute fréquence (1 à 20 kHz) a été étudié. Généralement, ce signal est attribué à la polarisation de Maxwell-Wagner. Nos mesures de la résistivité complexe sur l'eau de robinet (la réponse spectrale de l'eau étant connue) ont montré que ce signal est dépendant des électrodes de mesures et de la conductivité du milieu. Quatre types d'électrode de mesures ont été testés. Le potentiel intrinsèque des électrodes est enregistré pour choisir les électrodes les plus stables dans le temps. Le résidu de potentiel est très faible entre chaque paire d'électrodes utilisée (notamment dans le cas des électrodes de types $Cu/CuSO_4$ et Ag/AgCl). Toutefois, l'influence des électrodes de mesures s'est avérée notable à haute fréquence. La phase mesurée est deux à trois fois plus grande que la phase théorique (à conductivité du milieu égale 18 Ω.m), et cette différence entre la phase mesurée et la phase théorique, qui augmente avec la résistivité de milieu, apparaît dès les basses fréquences. Ainsi, le signal mesuré comporte une contribution liée aux électrodes de mesures et par conséquent, ces électrodes ne sont pas neutres. Une possible double couche électrique qui se serait formée à l'interface électrode-électrolyte pourrait être à l'origine de ce signal parasite. Un modèle basé sur un circuit électronique équivalent peut être proposé pour séparer la réponse liée aux électrodes de la réponse du milieu à haute fréquence. Ce montage comporte une capacité (représentant l'effet de la double couche électrique) en parallèle avec le circuit équivalant du modèle Cole-Cole. Ce travail renforce la nécessité de prendre en compte (dans les modèles de PPS) l'influence des électrodes de mesure sur les résultats de polarisation provoquée spectrale afin de séparer la réponse intrinsèque du milieu de celle des effets parasites de différentes origines. Il faut en déduire que les réponses spectrales dans leur partie haute fréquence ne sont pas toujours liées au seul sous-sol, comme on peut l'espérer dans les campagnes de prospection.

Dans le deuxième cas, l'origine du signal mesuré en présence de particules semi-conductrices

a été étudiée. Nous avons commencé en effectuant des séries de mesures expérimentales sur un milieu sableux non-consolidé saturé contenant des grains semi-conducteurs. La dépendance de la réponse spectrale de ce milieu a été évaluée en fonction de différents paramètres (type et concentration des semi-conducteurs, taille de grain des semi-conducteurs, concentration et type d'électrolyte). A partir de ces mesures spectrales, la chargeabilité et le temps de relaxation ont été calculés et analysés. Les résultats d'analyse des dépendances de ces deux paramètres permettent de déduire les faits suivants :

- La chargeabilité M est dépendante du volume relatif de semi-conducteur dans le milieu ; et elle est indépendante du type de semi-conducteur, de la concentration d'électrolyte et du type d'électrolyte.

- Le temps de relaxation est dépendant de la concentration d'électrolyte (la conductivité du milieu) et de la taille de grain, et il est indépendant du type d'électrolyte.

La dépendance observée de la chargeabilité et du temps de relaxation sur la concentration d'électrolyte pourrait être expliquée en considérant le grain minéral comme un dipôle électrique. Ce dipôle est généré par électromigration et diffusion des charges (électrons et trous) à l'intérieur de la particule semi-conductrice (Revil *et al.*, 2015a,c) pour compenser le champ électrique externe. Ce dipôle électrique (formé quasi-instantanément à l'intérieur du grain) affecte la distribution du potentiel et par conséquence la distribution des charges dans son voisinage. En conséquence, une double couche électrique formée à l'interface électrolyte-grain apparaît comme le résultat de l'injection du courant électrique. En première approximation, on peut supposer que les particules métalliques sont sphériques avec un potentiel constant à l'intérieur et sur la surface ; la distribution des particules chargées (ions) dans la zone autour du grain varie en fonction de la concentration d'électrolyte. A une concentration plus élevée, les mêmes charges influencées par le dipôle électrique, vont se concentrer au voisinage immédiat de la particule dans une zone plus proche à la particule, et l'abondance des ions à forte concentration conduira à un temps de relaxation plus court.

Pour tester la validité de cette hypothèse, une simulation numérique du modèle de Poisson-Nernst-Planck (PNP) a été réalisée en utilisant la méthode des éléments finis sous le logiciel freefem++. Ce modèle physique (PNP) décrit le phénomène d'électromigration et diffusion des charges et contient les deux paramétrés clés (la concentration de charges et le potentiel électrique) qui influencent le phénomène de polarisation dans le milieu.

Nous avons implémenté la solution des équations de PNP (en 2D) dans le domaine temporel ainsi que dans le domaine fréquentiel.

Dans le domaine temporel, nous avons calculé la réponse d'un grain de pyrite immergé dans

un électrolyte de KCl pour différentes concentrations. La dépendance de temps de relaxation (extrait à partir des courbes de décroissance) à la concentration d'électrolyte a montré la même tendance que pour les mesures. Toutefois, pour l'étude aux temps longs, c'est le temps de calcul lui-même qui devient rédhibitoire. Une résolution directement dans le domaine fréquentiel lève alors ce verrou.

Dans le domaine fréquentiel, les résultats de simulation sont l'amplitude et la phase de la résistivité complexe. Les résultats de simulation numérique ont été comparés avec des données de la littérature. Nous avons obtenu une bonne corrélation entre les données réelles et la simulation, en ce qui concerne les temps de relaxation et pour de petites concentrations de semi-conducteur. La simulation montre que le grain semi-conducteur (de conductivité élevé 100 S/m) se comporte comme un isolant à basse fréquence et comme un conducteur à haute fréquence, et ce en accord avec des modèles analytiques de référence. De même la dépendance du temps de relaxation à la concentration d'électrolyte a également été retrouvée dans le domaine spectral.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les résultats d'une campagne géophysique sur un site archéologique où la cible comporte des particules semi-conductrices (magnétite). En utilisant la méthode de PP temporelle, la distribution des scories sur le site a pu être caractérisée. L'interprétation repose que les sections de chargeabilité, et exploite le fait que la chargeabilité est une fonction linéaire du volume des particules à conductivité électronique dans le milieu. Une carte de l'épaisseur de scories sur le site est le produit de cette étude, et a permis d'établir le volume de ces vestiges indicateurs du métal produit.

*

Plusieurs perspectives de recherche concernant les mesures en laboratoire peuvent être envisagées :

- La dépendance des mesures spectrales de la résistivité complexe sur les électrodes d'injection doit être étudiée, afin d'identifier les meilleures conditions de mesure spécialement à haute fréquences ; ce travail, avec celui présenté dans le chapitre 2 pourrait aider à élargir la gamme de fréquence efficace en PPS.

- Concernant le signal en présence de semi-conducteurs, nous pourrions réaliser des mesures directes sur la pyrite (pour estimer leur conductivité), puis des mesures PPS sur milieu contrôlé (un porte-d'échantillon (de dimension réduite quelque cm) proche de notre modèle simulé) contenant des grains de pyrite. De plus, des mesures sur des grains de métaux (cuivre, argent, aluminium) pourraient être comparées avec la réponse en présence de semi-conducteurs dans les mêmes conditions (concentration de minéraux, taille de grain et conductivité d'électrolyte).

Concernant la simulation numérique implémentée, une solution en 3D doit être envisagée pour mieux représenter les données réelles, et comparer les résultats de ce calcul numérique avec les mesures sur un modèle analogique de même dimension réduite. Il sera utile de prendre un milieu plus représentatif avec de nombreux grains de taille variable et de dimensions réalistes.

Et ce qui concerne les mesures sur le terrain, nous avons deux pistes à tester : l'application de la méthode PP à d'autres types de métallurgie (argent, cuivre) et des processus d'inversions dite partielles (au lieu d'utiliser la chargeabilité totale dans l'inversion, il s'agirait d'inverser les chargeabilités partielles) ; ce type de processus peut reproduire une courbe de décroissance inversée (cette approche a été présenté par Yuval et Oldenburg (1997)). A partir de la courbe de décroissance, il est possible d'obtenir alors plus de paramètres qui caractérisent le milieu (comme par exemple le temps de relaxation qui donne plus d'information sur les propriétés interfaciales et la texture du milieu (Pelton *et al.*, 1978), et c l'exposant de modèle Cole-Cole qui donne des information sur la distribution de taille des grains dans le milieu).

Bibliographie

Abdel Aal, G. Z., Atekwana, E. A., Revil, A., 2014. Geophysical signatures of disseminated iron minerals: A proxy for understanding subsurface biophysicochemical processes. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences*, Vol. **119**(9), p. 2014JG002659.

Abdel Aal, G. Z., Atekwana, E. A., Rossbach, S., Werkema, D. D., 2010. Sensitivity of geoelectrical measurements to the presence of bacteria in porous media. *J. Geophys. Res.*, Vol. **115**, p. G03017.

Abdulsamad, F., Florsch, N., Camerlynck, C., 2016a. Spectral induced polarization in a sandy medium containing semiconductor materials: study of the polarization mechanism. *Dans : 4th International Workshop on Induced Polarization, Aarhus*.

Abdulsamad, F., Florsch, N., Schmutz, M., Camerlynck, C., 2016b. Assessing the high frequency behavior of non-polarizable electrodes for spectral induced polarization measurements. *Journal of Applied Geophysics*, Vol. **135**, p. 449–455.

Avellaneda, M., Torquato, S., 1991. Rigorous link between fluid permeability, electrical conductivity, and relaxation times for transport in porous media. *Physics of Fluids A*, Vol. **3**(11), p. 2529–2540.

Bard, A. J., Inzelt, G., Scholz, F., 2012. *Electrochemical Dictionary*. Springer Science & Business Media.

Binley, A., Kemna, A., 2005. DC Resistivity and Induced Polarization Methods. *Dans : Hydrogeophysics*. No. 50 dans Water Science and Technology Library. Springer Netherlands, p. 129–156, DOI : 10.1007/1-4020-3102-5_5.

Binley, A., Kruschwitz, S., Lesmes, D., Kettridge, N., 2010. Exploiting the temperature effects on low frequency electrical spectra of sandstone: A comparison of effective diffusion path lengths. *Geophysics*, Vol. **75**, p. A43–A46.

Binley, A., Slater, L. D., Fukes, M., Cassiani, G., 2005. Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. *Water Resources Research*, Vol. **41**(12), p. W12417.

Bleil, D., 1953. Induced polarization: a method of geophysical prospecting. *Geophysics*, Vol. **18**, p. 636–661.

Bonnenfant, J., 2015a. Premiers résultats de l'étude du site sidérurgique médiéval des Grands Bois (Dordogne). *Documents d'Archéologie et d'Histoire Périgourdines*, p. 143–171.

Bonnenfant, J., 2015b. Saint-Vincent-sur-l'Isle, les Grands Bois. *RFO programée, SRA Aquitaine*.

Borner, F., Schopper, J., Weller, A., 1996. Evaluation of transport and storage properties in the soil and groundwater zone from induced polarization measurements1. *Geophysical Prospecting*, Vol. **44**, p. 583–601.

Bouksila, F., Persson, M., Berndtsson, R., Baheri, A., 2008. Soil water content and salinity determination using different dielectric methods in saline gypsiferous soil / Détermination de la teneur en eau et de la salinité de sols salins gypseux à l'aide de différentes méthodes diélectriques. *Hydrological Sciences Journal*, Vol. **53**(1), p. 253–265.

Bussian, A., 1983. Electrical conductance in a porous medium. *Geophysics*, Vol. **48**, p. 1258–1268.

Chelidze, T. L., Gueguen, Y., 1999. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review—I. Theoretical models. *Geophysical Journal International*, Vol. **137**(1), p. 1–15.

Chen, Y., Or, D., 2006. Effects of Maxwell-Wagner polarization on soil complex dielectric permittivity under variable temperature and electrical conductivity. *Water Resources Research*, Vol. **42**(6), p. W06424.

Cole, K. S., Cole, R. H., 1941. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **9**(4), p. 341–351.

Collett, L. S., Brant, A. A., Bell, W. E., Ruddock, K. A., Seigel, H. O., Wait, J. R., 1959. 'Chapter 5 - Laboratory investigation of overvoltage. In Overvoltage Research and Geophysical Applications. *International Series of Monographs on Earth Sciences*(1), p. 50–69.

Cosenza, P., Ghorbani, A., Florsch, N., Revil, A., 2007. Effects of Drying on the Low-Frequency Electrical Properties of Tournemire Argillites. *Pure appl. geophys.*, Vol. **164**, p. 2043–2066.

Dahlin, T., Leroux, V., Nissen, J., 2002. Measuring techniques in induced polarisation imaging. *Journal of Applied Geophysics*, Vol. **50**(3), p. 279–298.

Davidson, D. W., Cole, R. H., 1951. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **19**, p. 1484–1490.

De Lima, O., Sharma, M., 1992. A generalized Maxwell-Wagner theory for membrane polarization in shaly sands. *Geophysics*, Vol. **57**, p. 431–440.

Decombeix, P.-M., Fabre, J.-M., Tollon, F., Domergue, C., 1998. Évaluation du volume des ferriers romains du domaine des Forges (Les Martys, Aude), de la masse de scories qu'ils renferment et de la production de fer correspondante. *Revue d'Archéométrie*, Vol. **22**(1), p. 77–90.

Dias, C., 2000. Developments in a model to describe low frequency electrical polarization of rocks. *Geophysics*, Vol. **65**(2), p. 437–451.

Dias, C. A., 1972. Analytical model for a polarizable medium at radio and lower frequencies. *Journal of Geophysical Research*, Vol. **77**(26), p. 4945–4956.

Flores Orozco, A., Kemna, A., Oberdörster, C., Zschornack, L., Leven, C., Dietrich, P., Weiss, H., 2012. Delineation of subsurface hydrocarbon contamination at a former hydrogenation plant using spectral induced polarization imaging. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. **136–137**, p. 131–144.

Florsch, N., Llubes, M., Téreygeol, F., 2012. Induced polarization 3D tomography of an archaeological direct reduction slag heap. *Near Surface Geophysics*, Vol. **10**(1957).

Florsch, N., Llubes, M., Téreygeol, F., Ghorbani, A., Roblet, P., 2011. Quantification of slag heap volumes and masses through the use of induced polarization: application to the Castel-Minier site. *Journal of Archaeological Science*, Vol. **38**(2), p. 438–451.

Gazoty, A., Fiandaca, G., Pedersen, J., Auken, E., Christiansen, A., 2012. Mapping of landfills using time-domain spectral induced polarization data: the Eskelund case study. *Near Surface Geophysics*, Vol. **10**(1957).

Ghorbani, A., 2007. *Contribution au développement de la résistivité complexe et à ses applications en environnement*. Thèse de doctorat, Paris 6.

Ghorbani, A., Camerlynck, C., Florsch, N., 2009a. CR1Dinv: A Matlab program to invert 1D spectral induced polarization data for the Cole–Cole model including electromagnetic effects. *Computers & Geosciences*, Vol. **35**(2), p. 255–266.

Ghorbani, A., Cosenza, P., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Florsch, N., Jougnot, D., 2009b. Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks using spectral induced polarization: A laboratory investigation. *Applied Clay Science*, Vol. **43**(3–4), p. 493–502.

Ghosh, D. P., 1971. The Application of Linear Filter Theory to the Direct Interpretation of Geoelectrical Resistivity Sounding Measurements*. *Geophysical Prospecting*, Vol. **19**(2), p. 192–217.

Günther, T., Martin, T., 2016. Spectral two-dimensional inversion of frequency-domain induced polarization data from a mining slag heap. *Journal of Applied Geophysics*.

Grissemann, C., 1971. *Examination of the Frequency-Dependent Conductivity of Ore-Containing Rock on Artificial Models,*. Rap. tech.

Gurin, G., Tarasov, A., Ilyin, Y., Titov, K., 2013. Time domain spectral induced polarization of disseminated electronic conductors: Laboratory data analysis through the Debye decomposition approach. *Journal of Applied Geophysics*, Vol. **98**, p. 44–53.

Gurin, G., Titov, K., Ilyin, Y., Tarasov, A., 2015. Induced polarization of disseminated electronically conductive minerals: a semi-empirical model. *Geophys. J. Int.*, Vol. **200**, p. 1555–1565.

Hecht, F., 2012. New development in freefem++. *Journal of Numerical Mathematics*, Vol. **20**(3), p. 251–266.

Hördt, A., Blaschek, R., Kemna, A., Zisser, N., 2007. Hydraulic conductivity estimation from induced polarisation data at the field scale — the Krauthausen case history. *Journal of Applied Geophysics*, Vol. **62**(1), p. 33–46.

Hördt, A., Milde, S., 2012. Studies with gel-filled sandstone samples with implications for the origin of induced polarization. *Near Surface Geophysics*, Vol. **10**(1957).

Hupfer, S., Martin, T., Weller, A., Günther, T., Kuhn, K., Djotsa Nguimeya Ngninjio, V., Noell, U., 2016. Polarization effects of unconsolidated sulphide-sand-mixtures. *Journal of Applied Geophysics*.

Joseph, S., Ingham, M., Gouws, G., 2015. Spectral Induced Polarization Measurements on New Zealand Sands - Dependence on Fluid Conductivity. *Near Surface Geophysics*, Vol. **13**(2061).

Kemna, A., Binley, A., Cassiani, G., Niederleithinger, E., Revil, A., Slater, L., Williams, K. H., Orozco, A. F., Haegel, F.-H., Hördt, A., Kruschwitz, S., Leroux, V., Titov, K., Zimmermann, E., 2012. An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications. *Near Surface Geophysics*, Vol. **6**, p. 453–468.

Kemna, A., Binley, A., Ramirez, A., Daily, W., 2000. Complex resistivity tomography for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, Vol. **77**(1–2), p. 11–18.

Kemna, A., Binley, A., Slater, L., 2004. Crosshole IP imaging for engineering and environmental applications. *Geophysics*, Vol. **69**(1), p. 97–107.

Klein, J., Sill, W., 1982. Electrical properties of artificial clay-bearing sandstone. *Geophysics*, Vol. **47**, p. 1593–1605.

Koch, K., Kemna, A., Irving, J., Holliger, K., 2011. Impact of changes in grain size and pore space on the hydraulic conductivity and spectral induced polarization response of sand. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, Vol. **15**(6), p. 1785–1794.

Kremer, T., 2015. *Utilisation des méthodes électriques pour la détection et le suivi de transferts de CO2 dans la subsurface*. Thèse de doctorat, Institut de Physique du Globe de Paris.

Kremer, T., Schmutz, M., Maineult, A., Agrinier, P., 2016. Laboratory monitoring of CO2 injection in saturated silica and carbonate sands using spectral induced polarization. *Geophysical Journal International*, Vol. **207**(2), p. 1258–1272.

LaBrecque, D., Daily, W., 2008. Assessment of measurement errors for galvanic-resistivity electrodes of different composition. *Geophysics*, Vol. **73**(2), p. F55–F64.

Leroy, P., Revil, A., 2004. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **270**(2), p. 371–380.

Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P., Ghorbani, A., 2008. Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **321**(1), p. 103–117.

Lesmes, D. P., 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*, Vol. **106**(B3), p. 4079–4090.

Lesmes, D. P., Morgan, F. D., 2001. Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, Vol. **106**(B7), p. 13329–13346.

Liu, W., Tu, X., Zhang, M., 2012. Poisson–Nernst–Planck systems for ion flow with density functional theory for hard-sphere potential: I–V relations and critical potentials. Part II: Numerics. *Journal of Dynamics and Differential Equations*, Vol. **24**(4), p. 985–1004.

Loke, M. H., Barker, R., 2004. RES2Dinv software. *Geotomo Software Company*.

Lu, B., Holst, M. J., Andrew McCammon, J., Zhou, Y. C., 2010. Poisson–Nernst–Planck equations for simulating biomolecular diffusion–reaction processes I: Finite element solutions. *Journal of Computational Physics*, Vol. **229**(19), p. 6979–6994.

Luo, Y., Zhang, G., 1998. *Theory of Spectral Induced Polarization*. Society of Exploration Geophysicists.

Ma, Z., Liu, D., Li, H., Gao, X., 2012. Numerical Simulation of a Multi-Frequency Resistivity Logging-While-Drilling Tool Using a Highly Accurate and Adaptive Higher-Order Finite Element Method. *Advances in Applied Mathematics and Mechanics*, Vol. **4**(4), p. 439–453.

Macdonald, J. R., 1953. Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes. *Physical Review*, Vol. **92**(1), p. 4–17.

Madden, T. R., Cantwell, T., 1967. *Induced polarization, a review, in Sumner, J. S., ed.,*. Mining geophysics, vol. II : SEG, 373–400.

Madden, T. R., Marshall, D. J., 1959. *Electrode and Membrane Polarization. Interim Report for 1958*. Rap. Tech. RME-3157, Massachusetts Inst. of Tech., Cambridge.

Mahan, M., Redman, J., Strangway, D., 1986. Complex Resistivity of Synthetic Sulphide Bearing Rocks*. *Geophysical Prospecting*, Vol. **34**(5), p. 743–768.

Marshall, D., Madden, T., 1959. Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, Vol. **24**(4), p. 790–816.

Martin, T., 2010. Complex resistivity measurements on oak. *Eur. J. Wood Prod.*, Vol. **70**, p. 45–53.

Mary, B., 2016. *Développement de l'imagerie des systèmes racinaires dans les ouvrages hydrauliques en remblai par tomographie électrique et acoustique*. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille.

Merriam, J., 2007. Induced polarization and surface electrochemistry. *Geophysics*, Vol. **72**(4), p. F157–F166.

Meyer, C., Ullrich, B., Barlieb, C. D., 2007. Archaeological questions and geophysical solutions: ground-penetrating radar and induced polarization investigations in Munigua, Spain. *Archaeological Prospection*, Vol. **14**(3), p. 202–212.

Misra, S., Torres-Verdín, C., Revil, A., Rasmus, J., Homan, D., 2016a. Interfacial polarization of disseminated conductive minerals in absence of redox-active specie-Part 2: Effective electrical conductivity and dielectric permittivity. *Geophysics*, p. E159–E176.

Misra, S., Torres-Verdín, C., Revil, A., Rasmus, J., Homan, D., 2016b. Interfacial polarization of disseminated conductive minerals in absence of redox-active species - Part 1: Mechanistic model and validation. *Geophysics*, p. E139–E157.

Nelson, P., Van Voorhis, G., 1983. Estimation of sulfide content from induced polarization data. *Geophysics*, Vol. **48**(1), p. 62–75.

Nikolaev, A., Gracheva, M. E., 2014. Poisson–Nernst–Planck model for an ionic transistor based on a semiconductor membrane. *Journal of Computational Electronics*, Vol. **13**(4), p. 818–825.

Nordsiek, S., Weller, A., 2008. A new approach to fitting induced-polarization spectra. *Geophysics*, Vol. **73**(6), p. F235–F245.

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*. Thèse de doctorat, Paris 6.

Okay, G., Leroy, P., Ghorbani, A., Cosenza, P., Camerlynck, C., Cabrera, J., Florsch, N., Revil, A., 2014. Spectral induced polarization of clay-sand mixtures: Experiments and modeling. *Geophysics*, Vol. **79**(6), p. E353–E375.

Olhoeft, G. R., 1981. Electrical properties of rocks. *Physical properties of rocks and minerals*, Vol. **2**, p. 257–297.

Parasnis, D. S., 1997. *Principles of applied geophysics*. Chapman and Hall, London, ISBN 0-412-80250-3.

Pelton, W., Ward, S., Hallof, P., Sill, W., Nelson, P., 1978. Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency ip. *Geophysics*, Vol. **43**(3), p. 588–609.

Petiau, G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure and applied geophysics*, Vol. **157**(3), p. 357–382.

Placencia-Gómez, E., Parviainen, A., Slater, L., Leveinen, J., 2015. Spectral induced polarization (SIP) response of mine tailings. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. **173**, p. 8–24.

Pridmore, D. F., Shuey, R. T., 1976. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite. *Am. Mineral.*, Vol. **61**, p. 248–259.

Ragheb, T., Geddes, L. A., 1991. The polarization impedance of common electrode metals operated at low current density. *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. **19**(2), p. 151–163.

Revil, A., 2012. Spectral induced polarization of shaly sands: Influence of the electrical double layer. *Water Resources Research*, Vol. **48**(2), p. W02517.

Revil, A., Aal, G. Z. A., Atekwana, E. A., Mao, D., Florsch, N., 2015a. Induced polarization response of porous media with metallic particles - Part 2: Comparison with a broad database of experimental data. *Geophysics*, Vol. **80**(5), p. D539–D552.

Revil, A., Binley, A., Mejus, L., Kessouri, P., 2015b. Predicting permeability from the characteristic relaxation time and intrinsic formation factor of complex conductivity spectra. *Water Resour. Res.*, Vol. **51**(8), p. 6672–6700.

Revil, A., Florsch, N., 2010. Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media. *Geophysical Journal International*, Vol. **181**(3), p. 1480–1498.

Revil, A., Florsch, N., Mao, D., 2015c. Induced polarization response of porous media with metallic particles - Part 1: A theory for disseminated semiconductors. *Geophysics*, Vol. **80**(5), p. D525–D538.

Revil, A., Linde, N., 2006. Chemico-electromechanical coupling in microporous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **302**(2), p. 682–694.

Revil, A., Skold, M., 2011. Salinity dependence of spectral induced polarization in sands and sandstones. *Geophysical Journal International*, Vol. **187**(2), p. 813–824.

Riaz, A., Reifsnider, K., 2010. Study of influence of electrode geometry on impedance spectroscopy. *Engineering and Technology Conference*, Vol. **2**, p. 167–175.

Schleifer, N., Weller, A., Schneider, S., Junge, A., 2002. Investigation of a Bronze Age plankway by spectral induced polarization. *Archaeological Prospection*, Vol. **9**(4), p. 243–253.

Schlumberger, C., 1930. *Étude sur la prospection électrique du sous-sol (2e édition)*. Gauthier-Villars (Paris).

Schmuck, M., Bazant, M., 2015. Homogenization of the Poisson–Nernst–Planck equations for Ion Transport in Charged Porous Media. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, Vol. **75**(3), p. 1369–1401.

Schmutz, M., Revil, A., Vaudelet, P., Batzle, M., Viñao, P. F., Werkema, D. D., 2010. Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International*, Vol. **183**(1), p. 211–224.

Schwan, H. P., 1968. Electrode Polarization Impedance and Measurements in Biological Materials*. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. **148**(1), p. 191–209.

Schwarz, G., 1962. A THEORY OF THE LOW-FREQUENCY DIELECTRIC DISPERSION OF COLLOIDAL PARTICLES IN ELECTROLYTE SOLUTION1,2. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. **66**(12), p. 2636–2642.

Scott, J., 2006. The origin of the observed low-frequency electrical polarization in sandstones. *Geophysics*, Vol. **71**(5), p. G235–G238.

Scott, J. B. T., Barker, R. D., 2003. Determining pore-throat size in Permo-Triassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, Vol. **30**(9), p. 1450.

Scott, W., West, G., 1969. Induced polarization of synthetic, high-resistivity rocks containing disseminated sulfides. *Geophysics*, Vol. **34**(1), p. 87–100.

Seigel, H., 1959. Mathematical formulation and type curves for induced polarization. *Geopysics*, Vol. **24**(3), p. 547–565.

Seigel, H., Nabighian, M., Parasnis, D., Vozoff, K., 2007. The early history of the induced polarization method. *The Leading Edge*, Vol. **26**(3), p. 312–321.

Sheen, J., 2016. *The Application of Spectral Induced Polarization to Determination of Hydraulic Conductivity*. Thèse de doctorat, Victoria University of Wellington.

Slater, L., Choi, J., Wu, Y., 2005. Electrical properties of iron-sand columns: Implications for induced polarization investigation and performance monitoring of iron-wall barriers. *Geophysics*, Vol. **70**(4), p. G87–G94.

Slater, L., Lesmes, D., 2002a. IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics*, Vol. **67**(1), p. 77–88.

Slater, L., Lesmes, D. P., 2002b. Electrical-hydraulic relationships observed for unconsolidated sediments. *Water Resources Research*, Vol. **38**(10), p. 1213.

Slater, L., Ntarlagiannis, D., Wishart, D., 2006. On the relationship between induced polarization and surface area in metal-sand and clay-sand mixtures. *Geophysics*, Vol. **71**(2), p. A1–A5.

Stoykov, N. S., Lowery, M. M., Taflove, A., Kuiken, T. A., 2002. Frequency- and time-domain FEM models of EMG: capacitive effects and aspects of dispersion. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, Vol. **49**(8), p. 763–772.

Tabbagh, A., Cosenza, P., Ghorbani, A., Guérin, R., Florsch, N., 2009. Modelling of Maxwell–Wagner induced polarisation amplitude for clayey materials. *Journal of Applied Geophysics*, Vol. **67**(2), p. 109–113.

Telford, W. M., Geldart, L. P., Sheriff, R. E., 1990. *Applied Geophysics, second revised ed.* Cambridge University Press,.

Titov, K., Komarov, V., Tarasov, V., Levitski, A., 2002. Theoretical and experimental study of time domain-induced polarization in water-saturated sands. *Journal of Applied Geophysics*, Vol. **50**(4), p. 417–433.

Titov, K., Tarasov, A., Ilyin, Y., Seleznev, N., Boyd, A., 2010. Relationships between induced polarization relaxation time and hydraulic properties of sandstone. *Geophysical Journal International*, Vol. **180**(3), p. 1095–1106.

Tong, M., Li, L., Wang, W., Jiang, Y., 2006. Determining capillary-pressure curve, pore-size distribution, and permeability from induced polarization of shaley sand. *Geophysics*, Vol. **71**(3), p. N33–N40.

Ullrich, B., Weller, A., Günther, T., Rücker, C., 2007. Geophysical prospecting of ancient slag deposits in Munigua (Spain) and Ain-al Hajer (Morocco) using complex resistivity tomography. *Dans : 2nd International conference Archaeometallurgy in Europe - Aquileia (Italy)*.

Ulrich, C., Slater, L. D., 2004. Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands. *Geophysics*, Vol. **69**(3), p. 762–771.

Van Voorhis, G., Nelson, P., Drake, T., 1973. Complex resistivity spectra of porphyry copper mineralization. *Geophysics*, Vol. **38**, p. 49–60.

Vanhala, H., 1997. Mapping Oil-Contaminated Sand and Till with the Spectral Induced Polarization (sip) Method. *Geophysical Prospecting*, Vol. **45**, p. 303–326.

Vanhala, H., Soininen, H., 1995. Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil sampies1. *Geophysical Prospecting*, Vol. **43**(5), p. 655–676.

Vanhala, H., Soininen, H., Kukkonen, I., 1992. Detecting organic chemical contaminants by spectral induced polarization method in glacial till environment. *Geophysics*, Vol. **57**(8).

Vaquier, V., Holmes, C. R., Kintzinger, P. R., Lavergne, M., 1957. Prospecting for groundwater by induced electrical polarization. *Geophysics*, Vol. **22**, p. 660–687.

Vaudelet, P., 2011. *Développement des méthodes géoélectriques : Application à la caractérisation des sites et sols pollués*. Thèse de doctorat, Université Michel de Montaigne (Bordeaux III).

Vaudelet, P., Revil, A., Schmutz, M., Franceschi, M., Bégassat, P., 2011a. Changes in induced polarization associated with the sorption of sodium, lead, and zinc on silica sands. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **360**(2), p. 739–752.

Vaudelet, P., Revil, A., Schmutz, M., Franceschi, M., Bégassat, P., 2011b. Induced polarization signatures of cations exhibiting differential sorption behaviors in saturated sands. *Water Resour. Res.*, Vol. **47**(2), p. W02526.

Vinegar, H., Waxman, M., 1984. Induced polarization of shaly sands. *Geophysics*, Vol. **49**(8), p. 1267–1287.

Volkmann, J., Klitzsch, N., 2010. Frequency-Dependent Electric Properties of Microscale Rock Models for Frequencies from One Millihertz to Ten Kilohertz. *Vadose Zone Journal*, Vol. **9**(4), p. 858.

Wait, J., 1959. *The variable-frequency method, in Wait, J.R., Ed., Overvoltage research and geophysical applications*. Pergamon Press, Inc., 29-49.

Weller, A., Breede, K., Slater, L., Nordsiek, S., 2011. Effect of changing water salinity on complex conductivity spectra of sandstones. *Geophysics*, Vol. **76**, p. F315–F327.

Weller, A., Börner, F. D., 1996. Measurements of spectral induced polarization for environmental purposes. *Environmental Geology*, Vol. **27**, p. 329–334.

Weller, A., Brune, S., Hennig, T., Kansy, A., 2000. Spectral induced polarisation at a medieval smelting site. *Dans : 6th EAGE/EEGS Meeting*.

Weller, A., Seichter, M., Kampke, A., 1996. Induced-polarization modelling using complex electrical conductivities. *Geophysical Journal International*, Vol. **127**(2), p. 387–398.

Weller, A., Slater, L., 2012. Salinity dependence of complex conductivity of unconsolidated and consolidated materials: Comparisons with electrical double layer models. *Geophysics*, Vol. **77**, p. D185–D198.

Wong, J., 1979. An electrochemical model of the induced polarization phenomenon in disseminated sulfide ores. *Geophysics*, Vol. **44**(7), p. 1245–1265.

Yuval, Oldenburg, D. W., 1997. Computation of Cole-Cole parameters from IP data. *Geophysics*, Vol. **62**(2), p. 436–448.

Zanetti, C., Weller, A., Vennetier, M., Mériaux, P., 2010. Detection of buried tree root samples by using geoelectrical measurements: a laboratory experiment. *Plant and Soil*, Vol. **339**(1-2), p. 273–283.

Zheng, Q., Wei, G.-W., 2011. Poisson–Boltzmann–Nernst–Planck model. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **134**(19), p. 194101.

Zimmermann, E., Kemna, A., Berwix, J., Glaas, W., Münch, H. M., Huisman, J. A., 2008. A high-accuracy impedance spectrometer for measuring sediments with low polarizability. *Measurement Science and Technology*, Vol. **19**(10), p. 105603.

Zonge, K. L., 1972. Electrical properties of rocks as applied to geophysical prospecting. *The University of Arizona*.

Zonge, K. L., Hughes, L. J., 1980. The complex resistivity method. *Zonge Engineering and Research Organization, Inc*, p. 163–208.

Zonge, K. L., Sauck, W. A., Sumner, J. S., 1972. Comparison of Time, Frequency, and Phase Measurements in Induced Polarization*. *Geophysical Prospecting*, Vol. **20**, p. 626–648.

Liste des figures

1.1 Principe des mesures de la résistivité électrique et de la chargeabilité sur terrain avec quatre électrodes. Distribution du potentiel et lignes de courant dans un milieu à deux couches. Électrode d'injection (C1 et C2), et électrodes de mesures (P1 et P2). Dessin d'après (Vaudelet, 2011). 13

1.2 Exemples des dispositifs quadripôle utilisés pour effectuer les mesures de résistivité et de PP (dessin d'après Binley et Kemna (2005)). 14

1.3 Le courant injecté en Polarisation Provoqué Temporelle (en haut), et le potentiel enregistré (en bas), dans un milieu polarisable (en rouge), et un milieu non polarisable (en noir). 15

1.4 Le principe des mesures de chargeabilité partielle à partir de la courbe de décroissance (dessin d'après le manuel du Syscal Pro). 16

1.5 Les signaux injecté et mesuré en Polarisation Provoqué fréquentielle. 17

1.6 Représentation schématique de la double couche électrique construit auteur d'un grain isolant (dessin d'après Revil et Florsch (2010)). 21

1.7 Polarisation d'interface (effet M-W) dans un sol ; (A) alignement des charges associées à l'interface solide-liquide sous l'influence d'un champ électrique externe ; (B) l'accumulation des charges à l'interface liquide-air. Extrait de Chen et Or (2006). 22

1.8 a) section d'une roche minéralisée symbolisant un passage bloqué par un grain de minéral et un passage non-bloqué, b) circuit équivalent selon Pelton pour la roche minéralisée, c) la réponse typique en domaine fréquentiel, d) la réponse en domaine temporel correspondant à la réponse dans le domaine fréquentiel, e) Diagramme d'Argand de la complexe conductivité (dessin modifié d'après Pelton *et al.* (1978)). 25

1.9 Exemple des mesures de phase constante à différentes concentrations d'électrolyte sur des échantillons de grès argileux (Vinegar et Waxman, 1984). 27

1.10 Modèle conceptuel de la polarisation de membrane modifié d'après (Titov *et al.*, 2002). C_0 et C^* sont la concentration d'équilibre et la gradient de concentration sous l'influence de champ électrique externe, l_1 et l_2 sont respectivement la longueur des zones sélective et non-selective. 29

1.11 Modèle conceptuel des mécanismes de polarisation d'électrode en présence des particules métalliques, a) en l'absence de champ électrique, b) sous l'influence de champs électrique externe (dessin d'après Slater *et al.* (2005)). 30
1.12 Exemple de la réponse du modèle de Wong en variant les tailles des grains métalliques. Les valeurs des paramètres utilisés dans le calcul sont : $\alpha = 1e-10$, $\beta = 0.01$, $\epsilon = 1e-10$, $D = 1e-9$, $\mu = 4e-8$, $c_2/c_0 = 0.03$, $\sigma_0 = 0.01$ S/m. . . 31
1.13 Exemple de la réponse de modèle de Wong en fonction du pourcentage de particules métalliques. (Wong, 1979). 32
1.14 La chargeabilité prédite par le modèle en fonction du volume de semi-conducteur, et des données expérimentales pour différentes teneurs en particules semi-conductrices. Extrait de Revil *et al.* (2015c) 33
1.15 Temps de relaxation prédit par le modèle en fonction de taille des grains et du coefficient de diffusion des charges dans le semi-conducteur, et comparaison avec des données expérimentales pour différentes tailles de grain. Extrait de Revil *et al.* (2015a). 34
1.16 Variations du temps de relaxation de modèle Cole-Cole et conductivité hydraulique verticale mesurée. D'après Binley *et al.* (2005). 36
1.17 Comparaison entre K prédit par l'équation (1.40) et K mesuré. d'après Revil et Florsch (2010). 36
1.18 Exemple de spectre d'amplitude et de phase mesurées sur deux échantillons de till glaciaire l'un contaminé par l'éthylène et l'autre propre). Extrait de Vanhala *et al.* (1992). 37
1.19 Section de résistivité (en haut) et de chargeabilité (en bas) après l'inversion (on constate la corrélation entre la chargeabilité élevée et les zones contaminées). D'après Gazoty *et al.* (2012). 38
1.20 Résultats des mesures 3D de résistivité (à gauche) et de chargeabilité (à droite). D'après Florsch *et al.* (2012). 39

2.1 instrument accuracy test with the electric circuit used. 48
2.2 the electrodes used in our study, a) $Cu/CuSO_4$ electrodes; b) Ag/AgCl-KCl electrodes; c) Ag/AgCl-Agar-gel electrodes; d) 316L Stainless steel electrodes (with yellow plastic coating). 49
2.3 outline of the non-polarizable electrode. 49

2.4 left) electrode self-potential. Reference electrode is a NaCl-type Pb-$PbCl_2$ electrode (Petiau, 2000); right) potential difference for each electrode pair type. Origin time corresponds to 1 hour after electrode preparation. 51
2.5 amplitude (left) and phase (right) of the water complex resistivity by using four types of electrodes. 52
2.6 apparent phase measurements for the 3 salinity levels: left) Ag/AgCl electrodes; right) Cu/$CuSO_4$ electrodes. 53
2.7 phase difference between measured and expected data as a function of the solution resistivity at frequency 20 kHz. 53
2.8 the electric paths in polarizable medium (left) and equivalent electrical circuit for a polarizable medium (right), (modified from (Dias, 2000)). Here C_{dl} is the electric double layer capacitance, Z_{dl} the complex impedance of the electric double layer, r_{ct} is the charge transfer resistance, R_s is the resistivity of the electrolyte filling the material and, R_{dc} is the sample resistivity in direct current. 54
2.9 the equivalent electric circuit models the high frequency dielectric phenomenon where C_{hf} is a low value capacitance. 55
2.10 Modeling the measurements with Ag/AgCl electrodes. Water DC resistivity is 18.2 Ωm. Left) the equivalent electric circuit with adjusted values is shown and amplitude spectrum; right) phase spectrum. 56

3.1 sample holder and the dispositive used (left), response of the medium saturated with tap-water in absence of metallic particles (right).. 69
3.2 measurement of galena of grain radius 0.25 to 0.315 mm at different volumetric content. Tap water of conductivity 60 mS/m used as pore saturated solution. The error bars indicate the standard deviation of the measurements. 71
3.3 (left) measured phase of chalcopyrite at 0.6% volumetric content and different grain size, (right) relaxation time versus grain radius at solution conductivity 60 mS/m. 72
3.4 chargeability variations versus solution conductivity (σ_w) variations. (1% volume of semi-conductor). 73
3.5 (right) the measured phase with 1% volume of graphite in KCl at different concentrations, (left) the relaxation time versus the solution conductivity. . . . 74
3.6 the relaxation time versus electrolyte conductivity ; solid line is the modelling fitted with the equation (3.10) using least squares method. 75

3.7 2D potential distribution from PNP model at different time of external voltage injection (left) at t = 0.03 (μs) and (right) at t = 1.5 (μs). 79
3.8 secondary potential created after 150 ns of current injection at 0.1 mol/l of KCl. The electric dipole formed inside the grain appears clearly just after shut down injection. 80
3.9 potential difference between two points at different electrolyte concentration during one cycle of T_{on} - T_{off}. 81
3.10 chargeability variations versus volume content of metallic particle of the same grain radius (0.25 to 0.315 mm) for galena and chalcopyrite. The solid line is the chargeability predicted from the model proposed by Revil *et al.* (2015a) (3.15). 81
3.11 relaxation time versus the grain radius of the metallic particles for chalcopyrite and galena. 1 and 2) our experimental measurements on chalcopyrite and galena of 0.6% with a pore solution of conductivity 60 mS/m, 3) Grissemann (1971) measurements on chalcopyrite of 6.3% with a pore solution of conductivity 10 mS/m, 4) Collett *et al.* (1959) measurements of galena 3% with a pore solution of conductivity 2 mS/m and 5) Gurin *et al.* (2013) measurements on mixture of minerals 5% with a pore solution of conductivity 20 mS/m 82
3.12 comparison between the relaxations time (τ) extracted from SIP measurement with pyrite 1% (red line) and relaxation time extracted from numerical simulation (blue line) at different KCl concentration. 84
3.13 example of the charge distribution in time and space, a) electrons and holes concentration at 1 nm from the surface of the grain, b) ions concentration at 1 nm out of the grain, c) and d) the ions distribution with distance from grain surface at the end of injection (t=0.5E-2 s) for electrolyte concentrtaion 0.001 and 0.01 mol/l respectively. 85
3.14 example of fitting the data measured on chalcopyrite 0.6% of grains size 0.8 - 1 mm, with Pelton's model. 87
3.15 example of fitting the data measured on galena 0.66% of grains size 1 - 1.25 mm, with Pelton's model. 87
3.16 erreur d'interpolation en fonction du nombre de degrés de liberté à deux fréquences (100 et 1000 Hz). Partie réelle de tension v (à gauche), partie imaginaire de tension v (à droite), 100 Hz (gris) et 1000 Hz (noir). 93

3.17 exemple de comparaison entre les résultats de simulation numérique et des données réelles publiées dans Hupfer *et al.* (2016) (0.5% de pyrite de rayon entre 100-315 μm). Les lignes continues sont les résultats de simulation numérique et les lignes pointillées sont les mesures réelles sur un grain de pyrite de rayon 200 μm dans une solution de NaCl de conductivité 400 mS/m et 50 mS/m. . . 94

3.18 exemple de comparaison entre les résultats de simulation numérique et des données réelles sur des particules de pyrite entre 150-300 μm avec 5% en fraction massique publiées dans Abdel Aal *et al.* (2014). La simulation numérique concerne un grain de pyrite de rayon 225 μm dans une solution de NaCl de conductivité 25 mS/m, la conductivité de la pyrite étant prise à 100 S/m. 95

3.19 Simulation numérique de la réponse d'un milieu contenant 1) une solution de KCl de résistivité égale à 7.5 Ωm, 2) un grain de pyrite de rayon 0.8 mm immergé dans la solution de KCl. Amplitude de la résistivité complexe (en haute), et phase de la résistivité complexe (en bas). 96

3.20 Exemple de simulation numérique d'un grain de pyrite de rayon 2 μm dans une carré de 20 μm. Elle montre la dépendance de la phase de la résistivité complexe à la concentration d'électrolyte. 97

3.21 Exemple de simulation numérique d'un grain de pyrite de rayon 2 μm dans un carré de 20 μm. Elle montre la dépendance de la phase de la résistivité complexe sur la concentration d'électrolyte. DF est simulation dans le domaine fréquentiel et DT est simulation dans le domaine temporel. 98

4.1 Carte de la localisation du site. 102

4.2 La limite entre les scories et le substratum apparaît bien, avec une transition brutale. 107

4.3 Signaux mis en jeu en polarisation provoquée. En haut, le courant alternatif, de quelques centaines de milli-ampère, est constitués de créneaux de durée choisie (0.5 à 2 secondes typiquement. Au milieu, la tension (réduite de la polarisation spontanée des électrodes) montre le retard au chargement et au déchargement. En bas, la courbe de décroissance avec les fenêtres de calcul de chargeabilité. . 110

4.4 Carte géoréférencée en Lambert 93 (RGF93), avec l'altitude en mètre, l'implantation des sections (en noir). Les carrés rouges sont des repères topographiques. 112

4.5 Résistivité (en haut) et chargeabilité (en bas) de la section 12, après inversion sur RES2DINV. 114

4.6 Carte des épaisseurs de la couche de scorie, obtenue par synthèse des sections de chargeabilité. 117
4.7 Emplacement des ferriers sur le fond topographique, la flèche indiquant le ferrier étudié (les autres ayant été fortement remaniés par des travaux forestiers). . . 119

Liste des tableaux

3.1 Material parameters and constants used in the modeling 78
3.2 Summary of the parameters of the Pelton's model fit our experimental data measured for galena and chalcopyrite with a constant pore water conductivity of 60 mS/m. 86

Résumé

Nos travaux de recherche visent à approfondir les connaissances sur les phénomènes de Polarisation Provoquée (PP) en utilisant les approches spectrales et temporelles. En effet, les mécanismes produisant les signaux observés dans le champ d'application de cette méthode d'investigation géophysique sur large gamme de fréquences (entre 1 mHz et 20 kHz) ne sont pas encore complètement identifiés. Deux sujets particuliers ont été plus spécialement abordés dans le cadre de cette thèse.

Premièrement, nous avons cherché à comprendre l'origine du signal observé à haute fréquence (> 1 kHz). Pour cela, nous avons effectué des mesures de la résistivité complexe sur de l'eau ou des électrolytes à différentes conductivités. Différents types d'électrodes de mesure de potentiel ont été testés. Les résultats montrent de manière similaire des écarts par rapport à la réponse attendue à haute fréquence, dépendants du type d'électrode et de la conductivité du milieu. Ils montrent l'importance de prendre en compte l'influence des électrodes de potentiel sur les mesures de Polarisation Provoquée Spectrale (PPS). Avec un modèle basé sur un circuit électrique équivalent, et destiné à représenter la réponse à haute fréquence, nous proposons un mode de correction possible de ces effets.

Deuxièmement, nous avons exploré le mécanisme responsable de la polarisation dans un milieu contenant des particules semi-conductrices. Il est établi que les temps de relaxation des phénomènes de polarisation fournissent des informations directes sur certains paramètres caractérisant la polarisation du milieu. Cependant, cette dépendance du temps de relaxation reste encore à clarifier. Nous avons effectué des mesures expérimentales sur un milieu sableux non-consolidé et saturé contenant différents types de semi-conducteurs. La réponse spectrale de la polarisation a été étudiée en faisant varier la concentration et le type de l'électrolyte, la taille et la teneur des particules semi-conductrices insérées. Ces expérimentations mettent bien en évidence à la fois l'importance de la taille de grain et de la concentration de l'électrolyte porale sur le mécanisme de polarisation, alors que la réponse d'un milieu sableux sans inclusion semi-conductrice ne dépend pas de la concentration de l'électrolyte. Afin de relier les observations des mesures expérimentales à un modèle physique réel, nous avons entrepris une simulation numérique 2D basée sur les équations de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Ces modélisations, par éléments finis, ont été conduites aussi bien dans le domaine temporel que dans le domaine spectral. Les résultats expérimentaux sont conformes à ceux de la simulation numérique et montrent une décroissance comparable du temps de relaxation avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.

Finalement, une campagne géophysique de terrain sur un site paléo-miniers contenant des particules semi-conductrices complète l'approche de laboratoire et constitue une démarche d'«up-scaling». Des mesures de polarisation provoquée dans le domaine temporel permettent de délimiter les zones de scories sur un site archéologique et enfin d'estimer le volume de ces résidus. .

Mots-clés : *Polarisation Provoquée Spectrale*, effet aux hautes fréquences, mécanisme de polarisation, particules semi-conductrices, équation de Poisson-Nernst-Planck, site métallurgique.