UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
ÉCOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE
INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE STRASBOURG

THÈSE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg I)
discipline: Sciences de l'Univers
spécialité: Géophysique

par

Alexis MAINEULT

Application de la méthode du potentiel spontané à l'hydrogéologie: expérimentation sur modèle réduit d'aquifère

soutenue publiquement le 28 juin 2004

Jury:

Ph. Ackerer	D.R.,	IMFS Strasbourg	co-directeur de thèse
P. Adler	D.R.,	IPG Paris	rapporteur externe
Y. Bernabé	Pr.,	IPG Strasbourg	directeur de thèse
C. Doussan	C.R.,	INRA Avignon	invité
G. Marquis	Pr.,	IPG Strasbourg	rapporteur interne et président
A. Revil	C.R.,	CEREGE Aix-en-Provence	examinateur
J. Zlotnicki	D.R.,	OPG Clermont-Ferrand	rapporteur externe

Il faut compter à l'actif d'une hypothèse tout ce qu'il a fallu qu'on découvrît pour la ruiner.

C'est après que la vérité a été découverte qu'on s'avise de la manière plus simple dont elle eût pu l'être.

Tenir compte des critiques, même injustes; tenir tête aux critiques, même justes.

Jean Rostand
Pensées d'un biologiste

SOMMAIRE

RESUME 1

ABSTRACT 2

INTRODUCTION 3
REFERENCES 6

CHAPITRE 1. LE POTENTIEL SPONTANE EN GEOPHYSIQUE 9
1.1 – SOURCE 9
1.1.1 – Electrocinétisme 9
1.1.1.a – Equation de Helmholtz-Smoluchowski 9
1.1.1.b – Double couche 10
1.1.1.c – Electrocinétisme en milieu poreux isotrope homogène 11
1.1.1.d – Relation macroscopique entre V et H 13
1.1.2 – Effet thermoélectrique 13
1.1.3 – Potentiels de membrane 14
1.1.3.a – Potentiel de jonction fluide 14
1.1.3.b – Potentiel d'exclusion membranaire 14
1.1.4 – Oxydoréduction 16
1.1.5 – Propagation jointe (sismoélectricité) 17
1.1.6 – Piézoélectricité 18
1.1.7 – Sources externes 19
1.1.8 – Comparaison des ordres de grandeur 19
1.2 – EXEMPLES D'OBSERVATIONS DE TERRAIN 20
1.2.1 – Hydrologie 20
1.2.1.a – Suivi des écoulements d'eau 20
1.2.1.b – Panaches de pollution 22
1.2.2 – Volcanologie 24
1.2.3 – Champs géothermiques 27
1.2.4 – Phénomènes associés aux séismes 28
1.2.4.a – Phénomènes précurseurs 28
1.2.4.b – Signaux cosismiques 29
1.2.5 – Corps conducteurs 30
1.2.6 – Autres observations 31
1.3 – ETUDES DE LABORATOIRE 32
1.3.1 – Effet de la taille de grain 33
1.3.2 – Effet de la conductivité de l'électrolyte 36
1.3.3 – Effet du pH 39
1.3.4 – Effet de la température 41
1.3.5 – Effet de la saturation partielle 41
1.3.6 – Mesures sous contraintes 42
1.3.7 – Autres mesures 42
REFERENCES 43

CHAPITRE 2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL 49
2.1 – DISPOSITIF D'ECOULEMENT 50
2.2 – CUVE 51
2.2.1 – Dimensions de la cuve - repère associé 51
2.2.2 – Ecoulement 1D (Configuration de Darcy) 53
2.2.3 – Ecoulement 2D (Configuration "seepage") 55
2.2.3.a – Généralités 55
2.2.3.b – Equations dans le domaine normal 56
2.2.3.c – Equations dans le domaine de Baiocchi 58
2.2.3.d – Résolution par différences finies 59
2.2.3.e – Exemple 60
2.2.3.f – Perméabilité 60
2.3 – MESURE DU POTENTIEL 61
2.3.1 – Electrodes 61
2.3.1.a – Généralités 61
2.3.1.b – Description 62
2.3.2 – Enregistrement des données 66
2.3.3 – Tests 68
2.3.3.a – Comparaison avec les électrodes PMS9000 (SDEC) 68
2.3.3.b – Identité des réponses entre les électrodes 69
2.3.3.c – Bruit courte-période 70
2.3.3.d – Bruit longue-période: variations diurnes 71
2.3.3.e – Effet des réactifs 74
2.4 – MATERIAU POREUX: SABLE DE HAGUENAU 75
2.4.1 – Origine et composition 75
2.4.2 – Distribution de taille de grain 75
2.4.3 – Porosité 77
2.4.4 – Perméabilité 77
2.4.5 – Facteur de formation électrique 78
2.5 – PROCEDURES COMMUNES AUX EXPERIENCES 79
2.5.1 – Mise en place du sable et des électrodes 79
2.5.2 – Equilibres chimique et mécanique 80
2.5.3 – Traitement des signaux 81
REFERENCES 81

CHAPITRE 3. ECOULEMENTS 83
3.1 – EXPERIENCE PRELIMINAIRE 83
3.2 – PRINCIPES ET PROCEDURES 86
3.2.1 – Position des électrodes 86
3.2.2 – Génération des écoulements 87
3.2.3 – Traitement des données 88
3.3 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 89
3.3.1 – Expériences de montée aval 89
3.3.2 – Comparaison avec la descente aval 95
3.4 – DISCUSSION 96
3.4.1 – Cohérence des ordres de grandeur avec le modèle de Revil et Glover 96
3.4.1.a – Réactions de surface 96
3.4.1.b – Densité surfacique de charge 97
3.4.1.c – Equation de Poisson-Boltzmann 97
3.4.1.d – Résolution du potentiel 98
3.4.1.e – Densité surfacique de charge dans la couche diffuse 99

3.4.1.f – Equation du potentiel ζ 100
3.4.1.g – Conductance spécifique de la double couche 100
3.4.1.h – Valeurs des constantes 101
3.4.1.i – Résultats numériques 102
3.4.2 – Comparaison avec des déterminations expérimentales de la littérature 104
3.4.3 – L'hétérogénéité, cause possible des fluctuations du couplage 105
3.5 – RESUME 107
REFERENCES 107

CHAPITRE 4. TRANSPORT 109
4.1 – DIFFUSION DE CHLORURE DE SODIUM 109
4.1.1 – Protocole expérimental 109
4.1.2 – Résultats expérimentaux 110
4.1.3 – Modélisation et discussion 112
4.1.3.a – Equation du potentiel de jonction 112
4.1.3.b – Modélisation 1D 114
4.1.3.c – Modélisation 2D 116
4.2 – ADVECTION DE CHLORURE DE SODIUM OU POTASSIUM 121
4.2.1 – Procédures 121
4.2.2 – Résultats expérimentaux 122
4.2.2.a – Advection 1D de NaCl 122
4.2.2.b – Advection 1D de KCl 125
4.2.2.c – Advection 2D de NaCl 127
4.2.3 – Modélisation et discussion 129
4.2.3.a – Advection 1D de NaCl 129
4.2.3.b – Advection 1D de KCl. Effet des micas 136
4.2.3.c – Advection 2D de NaCl 139
4.3 – RESUME. APPLICATIONS POSSIBLES 142
REFERENCES 143

CHAPITRE 5. REACTIONS CHIMIQUES 147
5.1 – PRINCIPE ET PROCEDURES 147
5.2 – EXPERIENCE DE CONTROLE 148
5.3 – REACTION ACIDE-BASE 153
5.3.1 – Résultats expérimentaux 153
5.3.2 – Discussion 156
5.3.2.a – Potentiel de jonction 156
5.3.2.b – Effet du pH sur le coefficient de couplage électrocinétique 156
5.4 – OXYDOREDUCTION 157
5.4.1 – Résultats expérimentaux 158
5.4.2 – Expérience en proportions stoechiométriques 162
5.4.3 – Discussion: modèle d'évolution de la zone de réaction 167
5.5 – RESUME 171
REFERENCES 171

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 173

ANNEXE I. EQUATION DE HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI DANS UN CAPILLAIRE 177

ANNEXE II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'AHMAD 180

ANNEXE III. RESOLUTION DE LA CONCENTRATION, ADVECTION 1D 183

BIBLIOGRAPHIE GENERALE 187

LISTE DES FIGURES 199

LISTE DES TABLEAUX 202

LISTE DES SYMBOLES 205

REMERCIEMENTS 207

RESUME

Identifier la géométrie et l'évolution chimique des écoulements souterrains est un objectif majeur de l'hydrologie. Les outils géophysiques (radar, méthodes électriques et magnétiques) apportent des informations complémentaires aux mesures en puits. Le suivi du potentiel spontané (PS) est particulièrement attractif, le champ électrique dans le sous-sol ayant une origine dynamique, résultant d'un déséquilibre hydraulique (écoulement) ou chimique (diffusion, réactions chimiques) des nappes. L'objectif de cette thèse est d'isoler les contributions individuelles de ces différents couplages.

Des expériences de laboratoire ont donc été menées pour mesurer séparément et indépendamment la signature électrique de l'écoulement d'un fluide homogène, de la diffusion d'un front salin en conditions de fluide stagnant, du transport d'un front de concentration, et des réactions acide-base et redox. La partie principale du dispositif expérimental est un bac rectangulaire de dimensions décimétriques, rempli de sable, connecté hydrauliquement à deux réservoirs indépendants, permettant de générer des écoulements uni ou bi-dimensionnels. Pour mesurer le signal, des électrodes impolarisables au cuivre – sulfate de cuivre, de diamètre réduit, ont été mises au point.

Les résultats démontrent la capacité de la PS pour suivre la progression de fronts de concentration. La réponse électrique à la diffusion est due au potentiel de jonction fluide. La réponse à l'advection est la somme de ce potentiel et de la variation du signal électrocinétique qui résulte des modifications du coefficient de couplage en fonction de la conductivité du fluide (advection de sels) ou du pH (advection d'acide). Lorsque deux fluides se mélangent ou réagissent, la comparaison des courbes de PS dans les différentes zones permet de déterminer l'extension et l'évolution temporelle de la zone de mélange ou de réaction. L'hétérogénéité du milieu, structurelle et chimique, semble aussi jouer un grand rôle.

ABSTRACT

Identifying the geometry and chemical evolution of underground flow constitutes a major objective in hydrology. Geophysical tools (such as the radar, the electrical and magnetic methods) can complement well-bore measurements. Spontaneous potential (SP) monitoring is particularly attractive, since the electric field in the subsurface results from hydraulic (flow) or chemical (diffusion, reactions) dynamic disequilibrium of the aquifers. The objective of this thesis is to isolate the individual contributions of these different couplings.

Laboratory experiments were performed to measure – in a separate and independent way – each of the electrical signals produced by the flow of a homogeneous fluid, the diffusion of a salt front in stagnant fluid conditions, the transport of a concentration front, and the acid-base and redox reactions. The main part of the experimental set-up is a rectangular tank of decimetric dimensions, filled up with sand, hydraulically connected to two independent reservoirs, allowing uni or bi-dimensional flow patterns to be generated. In order to measure the signal, reduced-diameter, unpolarizable, copper – copper sulphate electrodes were devised.

The results show that SP is capable of identifying the motion of concentration fronts. The electrical response to diffusion is caused by the junction potential. The response to advection is the sum of the junction potential and the variation of the electrokinetic signal owing to changes in the coupling coefficient as the fluid conductivity (advection of salt) or the pH (advection of acid) varies. When two fluids are mixed or react in contact with one another, examination of the SP curves in the different zones allows us to estimate the extension and temporal evolution of the mixing or reaction zone. The heterogeneity of the medium, either structural or chemical, seems to play a major role as well.

INTRODUCTION

Un problème majeur en hydrologie est d'établir la géométrie des écoulements souterrains et de suivre l'évolution chimique des nappes aquifères (e.g., Fetter, 2001). Les données utilisées (hauteur piézométrique, débit, composition chimique...) proviennent le plus souvent de mesures effectuées dans des puits. La plupart des études de terrain sont très fortement contraintes par un faible nombre de puits d'observation, ce qui a pour conséquence de limiter sévèrement l'échantillonnage spatial (e.g., Domenico et Schwartz, 1990). Des méthodes géophysiques de surface non invasives, telles que la prospection électrique ou électromagnétique (e.g., Lile et al., 1997; Gev et al., 1996), le géoradar (e.g., Nakashima et al., 2001; Stoffregen et al., 2002) et le potentiel spontané, peuvent apporter des informations complémentaires sur la géométrie de la nappe, la résistivité électrique de la zone saturée et la teneur en eau en tout point entre les puits. Ces méthodes sont appliquées de façon statique, permettant donc d'obtenir une image du sous-sol à un instant donné, ou répétées à différents temps, permettant de déterminer de façon grossière l'évolution de la nappe au cours du temps.

*

La mesure du potentiel électrique spontané est particulièrement attractive car le champ électrique présent naturellement dans le sous-sol a une origine dynamique, correspondant à un déséquilibre hydraulique (i.e., écoulement), ou chimique (i.e., diffusion et / ou réactions chimiques) des eaux de subsurface. L'observation spatiale et temporelle de ce potentiel a donc un très grand intérêt pour les applications hydrologiques (e.g., Ogilvy et al., 1969; Perrier et al., 1998; Trique et al., 2002; Revil et al., 2002; Titov et al., 2002). En effet, à toute variation de la vitesse d'écoulement, de la chimie ou de la thermodynamique des eaux souterraines, doit correspondre un changement du potentiel spontané (i.e., effet électrocinétique, électrodiffusif, électrochimique, électrothermique, etc.; e.g., Onsager, 1931; Marshall et Madden, 1959; Nourbehecht, 1963). Bien que ces phénomènes soient connus depuis longtemps, le regain d'intérêt pour la méthode ne date que d'une trentaine d'années, les progrès technologiques autorisant aujourd'hui une mesure précise de ces signaux de faible amplitude (e.g., Ogilvy et al., 1969; Anderson et Johnson, 1976; Mizutani et al., 1976; Corwin et Morrison, 1977; Corwin et Hoover, 1979). De plus, cette méthode est non invasive, de faible coût, facile à mettre en place et permet donc une couverture fine du site étudié.

L'effet électrocinétique (i.e., réponse électrique à un écoulement de fluide en milieu poreux) a été extensivement étudié, aussi bien de façon théorique que de manière expérimentale, en laboratoire ou numériquement (e.g., Nourbehecht, 1963; Ahmad, 1964; Ishido et Mizutani, 1981; Sill, 1983; Morgan et al., 1989; Jouniaux et Pozzi, 1995; Coelho et al., 1996; Bernabé, 1998; Revil et al., 1999; Adler; 2001; Guichet et al., 2003). L'interaction électrostatique entre les ions véhiculés par le fluide et la surface chargée des minéraux engendre un champ électrique compensant les déséquilibres de charge électrique au niveau de l'interface entre l'électrolyte et la matrice solide. L'intensité de ce champ dépend de la vitesse d'écoulement, de la composition ionique du fluide et de la géochimie de la roche. Cette propriété est très souvent utilisée pour les prospections de terrain malgré de grandes difficultés d'interprétation, dues à l'utilisation intensive de règles empiriques ou à des modèles trop idéalisés.

La réponse électrique de la diffusion et de l'advection d'une solution saline en milieu poreux a par contre été assez peu étudiée expérimentalement (Koudina-Quisel, 2001, sur les argiles; Marino et al., 2001, et Marino, 2002, par simulations). Dans un électrolyte stagnant et dans lequel existe un gradient de concentration ionique, une séparation des charges ioniques peut se produire de part et d'autre du front, à la condition que les anions et les cations aient des mobilités ioniques différentes. Ce déséquilibre est compensé par un champ électrique (ou potentiel de jonction; e.g., Revil et al., 1996). Lors du transport d'un front de concentration saline, l'effet électrocinétique et l'effet électrodiffusif se combinent: d'une part, le coefficient de couplage électrocinétique (et donc l'intensité du champ électrocinétique) varie avec la concentration du fluide, et d'autre part, le champ de compensation de séparation des charges ioniques se déplace avec le front. Une meilleure compréhension de la réponse électrique de la diffusion et de l'advection est nécessaire, les applications géophysiques étant nombreuses. En effet, ces phénomènes de diffusion se rencontrent sur le terrain, par exemple lorsqu'un aquifère est contaminé par des infiltrations de sel, comme c'est le cas pour la nappe alsacienne (Stenger et Willinger, 1998), ou lors d'injection d'eau douce dans les aquifères salés, que ce soit pour le stockage ou pour des applications géothermiques (cas de Soultz-sous-Forêts; Marquis et al., 2002).

Enfin, les réactions chimiques peuvent engendrer une réponse électrique. Quelques études ont ainsi mis en évidence une variation de potentiel spontané générée par l'existence de fronts d'oxydo-réduction, notamment dans les nappes situées sous des décharges d'ordures ménagères (e.g., Naudet et al., 2003, 2004), sans que la physique sous-jacente soit encore clairement élucidée. D'autre part, certains systèmes naturels comportent des fluides à différents pH, lesquels peuvent éventuellement réagir entre eux, comme par exemple le réservoir géothermique d'Onikobe, au Japon (e.g., Todaka et al., 2004). Malgré l'intérêt que présenterait la méthode du potentiel spontané pour la surveillance de tels objets, il n'y a pas d'études mettant en évidence l'existence d'une réponse

électrique liée à des réactions entre acides et bases.

*

Tous ces différents couplages peuvent se produire de façon simultanée. Un objectif important de cette thèse est donc d'isoler les différentes contributions individuelles. Si ces couplages présentent des dynamiques significativement différentes, l'analyse de l'évolution temporelle du signal électrique permettrait de discriminer la nature des différentes sources.

C'est pourquoi nous avons mené des expériences de laboratoire ayant pour but de mesurer séparément et indépendamment la signature électrique de l'écoulement d'un fluide homogène, de la diffusion d'un front salin en conditions stagnantes, du transport advectif d'un front de concentration, et des réactions acide-base et d'oxydation-réduction. Pour ce faire, un dispositif expérimental a été imaginé, simulant des conditions naturelles idéalisées. La partie principale de ce dispositif est un bac rectangulaire, de 31 cm de long, 23,75 cm de large et de 26,5 cm de haut, hydrauliquement connecté à deux réservoirs indépendants. Le réglage de l'inclinaison du bac et des hauteurs de fluide dans les réservoirs permet de générer des écoulements uni-dimensionnels (configuration similaire au dispositif de Darcy) ou bi-dimensionnels (configuration dite "seepage"). Le milieu poreux, saturé, est constitué de sable siliceux d'Haguenau, de granulométrie relativement homogène. Pour mesurer le signal électrique, les électrodes impolarisables habituellement utilisées sur le terrain (type Petiau) se sont révélées inadéquates, par leur taille qui aurait par trop perturbé l'écoulement, et par le fait qu'elles contaminent le milieu en perdant une partie de leurs sels, perturbant ainsi les expériences. Des électrodes impolarisables de diamètre réduit au cuivre – sulfate de cuivre ont donc été mises au point et construites.

*

Après une introduction générale (chapitre 1), le dispositif expérimental et les électrodes sont décrits dans le chapitre 2. Sont ensuite successivement présentées les expériences d'électrocinétisme avec des solutions homogènes de chlorure de sodium (chapitre 3), les expériences de diffusion de chlorure de sodium et de transport en écoulement de fronts de chlorure de sodium et de chlorure de potassium (chapitre 4), et enfin les expériences d'écoulements avec réactions (acide chlorhydrique et soude d'une part, permanganate de potassium et chlorure de fer II d'autre part; chapitre 5).

* * *

REFERENCES LIEES A L'INTRODUCTION

ADLER P. M., 2001. Macroscopic electroosmotic coupling coefficient in random porous media. *Mathematical Geology*, 33 (1), 63-93.

AHMAD M. U., 1964. A laboratory study of streaming potentials. *Geophysical Prospecting*, 12, 49-64.

ANDERSON L. A. et JOHNSON G. R., 1976. Application of the selp-potential method to geothermal exploration in Long Valley, California. *Journal of Geophysical Research*, 81 (B8), 1527-1532.

BERNABE Y., 1998. Streaming potential in heterogeneous networks. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B9), 20827-20841.

COELHO D., SHAPIRO M., THOVERT J.-F. et ADLER P. M., 1996. Electroosmotic phenomena in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, 169-190.

CORWIN R. F. et MORRISON H. F., 1977. Self-potential variations preceding earthquakes in central California. *Geophysical Research Letters*, 4 (4), 171-174.

CORWIN R. F. et HOOVER D. B., 1979. The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44 (2), 226-245.

DOMENICO P. A. et SCHWARTZ F. W., 1990. Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and Sons, New York.

FETTER C. W., 2001. Applied hydrogeology. Fourth edition. Macmillan, New York.

GEV I., GOLDMAN M., RABINOVICH B., RABINOVICH M. et ISSAE A., 1996. Detection of the water level in fractured phreatic aquifers using nuclear magnetic resonance (NMR) geophysical measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 34, 277-282.

GUICHET X., JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B3), 2141, doi: 10.1029/2001JB001517.

ISHIDO T. et MIZUTANI H., 1981. Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research*, 86 (B3), 1763-1775.

JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 1995. Streaming potential and permeability of saturated sandstones under triaxial stress: consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 100 (B6), 10197-10209.

KOUDINA-QUISEL N., 2001. Etude de la thermodiffusion et de l'influence des phénomènes électrocinétiques sur le transport diffusif des solutés dans les argiles. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VI, Paris.

LILE O. E., MORRIS M. et RONNING J. S., 1997. Estimating groundwater flow velocity from changes in contact resistance during a saltwater tracer experiment. *Journal of Applied Geophysics*, 38, 105-114.

MARINO S., SHAPIRO M. et ADLER P. M., 2001. Coupled transports in heterogenous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 391-419.

MARINO S., 2002. Phénomènes de transports couplés induits par des circulations de fluides dans des milieux poreux fracturés. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VII, Paris.

MARQUIS G., DARNET M., SAILHAC P., SINGH A. K. et GERARD A., 2002. Surface electric variations induced by deep hydraulic stimulation: an example from the Soultz HDR site. *Geophysical Research Letters*, 29 (14), 1662, doi: 10.1029/2002GL015046.

MARSHALL D. J. et MADDEN T. R., 1959. Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, 24 (4), 790-816.

MIZUTANI H., ISHIDO T., YOKOKURA T. et OHNISHI S., 1976. Electrokinetic phenomena associated with earthquakes. *Geophysical Research Letters*, 3 (7), 365-368.

MORGAN F. D., WILLIAMS E. R. et MADDEN T. R., 1989. Streaming potential properties of Westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research*, 94 (B9), 12449-12461.

NAKASHIMA Y., ZHOU H. et SATO M., 2001. Estimation of groundwater level by GPR in an area with multiple ambiguous reflections. *Journal of Applied Geophysics*, 47, 241-249.

NAUDET V., REVIL A., BOTTERO J.-Y. et BEGASSAT P., 2003. Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophysical Research Letters*, 30 (21), 2091, doi: 10.1029/2003GL018096.

NAUDET V., REVIL A., RIZZO E., BOTTERO J.-Y. et BEGASSAT P., 2004. Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectric investigations. *Hydrology and Earth System Science*, 8 (1), 8-22.

NOURBEHECHT B., 1963. Irreversible thermodynamic effects in inhomogeneous media and their applications in certain geoelectric problems. *Ph. D. Thesis*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.

OGILVY A. A., AYED M. A. et BOGOSLOVSKY V. A., 1969. Geophysical studies of water leakages from reservoirs. *Geophysical Prospecting*, 17, 36-62.

ONSAGER L., 1931. Reciprocal relations in irreversible processes I. *Physical Review*, 37 (4), 405-426.

PERRIER F., TRIQUE M., LORNE B., AVOUAC J.-P., HAUTOT S. et TARITS P., 1998. Electric potential variations associated with yearly lake level variations. *Geophysical Research Letters*, 25 (11), 1955-1958.

REVIL A., DAROT M. et PEZARD P. A., 1996. Influence of the electrical diffuse layer and microgeometry on the effective ionic diffusion coefficient in porous media. *Geophysical Research Letters*, 23 (15), 1989-1992.

REVIL A., SCHWAEGER H., CATHLES III L. M. et MANHARDT P. D., 1999. Streaming potential in porous media 2. Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20033-20048.

REVIL A., HERMITTE D., VOLTZ M., MOUSSA R., LACAS J.-G., BOURRIE G. et TROLARD F., 2002. Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during infiltration experiment. *Geophysical Research Letters*, 29 (7), 1106, doi: 10.1029/2001GL014294.

SILL W. R., 1983. Self-potential modeling from primary flows. *Geophysics*, 48 (1), 76-86.

STENGER A. et WILLINGER M., 1998. Preservation value for groundwater quality in a large aquifer: a contingent-valuation study of the Alsatian aquifer. *Journal of Environmental Management*, 53, 177-193.

STOFFREGEN H., YARAMANCI U., ZENKER T. et WESSOLEK G., 2002. Accuracy of soil water content measurements using ground penetrating radar: comparison of ground penetrating radar and lysimeter data. *Journal of Hydrology*, 267, 201-206.

TITOV K., ILYIN Y., KONOSAVSKI P. et LEVITSKI A., 2002. Electrokinetic spontaneous polarization in porous media: petrophysics and numerical modelling. *Journal of Hydrology*, 267, 207-216.

TODAKA N., AKASAKA C., XU T. et PRUESS K., 2004. Reactive geothermal transport simulations to study the formation mechanism of an impermeable barrier between acidic and neutral fluid zones in the Onikobe Geothermal Field, Japan. *Journal of Geophysical Research*, 109 (B5), B05209, doi: 1029/2003JB002792.

TRIQUE M., PERRIER F., FROIDEFOND T., AVOUAC J.-P. et HAUTOT S., 2002. Fluid flow near reservoir lakes inferred from the spatial and temporal analysis of the electric potential. *Journal of Geophysical Research*, 107 (B10), 2239, doi: 10.1029/2001JB0000482.

CHAPITRE 1
LE POTENTIEL SPONTANE EN GEOPHYSIQUE

Après une brève description, très générale, des phénomènes physiques mis en jeu (section 1.1), ce chapitre de revue de la littérature donne, de façon bien sûr non exhaustive, un petit aperçu du vaste champ d'application de la méthode du potentiel spontané en Sciences de la Terre, à l'échelle du terrain (section 1.2), puis à l'échelle de l'échantillon, présentant quelques études de laboratoire destinées à quantifier la réponse des roches en terme de potentiel spontané en fonction de différents paramètres d'importance géophysique (section 1.3).

* * *

1.1 – SOURCES

Une liste non exhaustive des principaux phénomènes à l'origine des signaux électriques naturels mesurés sur le terrain ou en laboratoire comprend les écoulements de solutions aqueuses (i.e., couplage électrocinétique), les gradients de température (i.e., effet thermoélectrique), les phénomènes de diffusion ionique (i.e., potentiel de jonction fluide), les réactions chimiques (e.g., oxydoréduction), la conversion d'ondes sismiques (effet sismoélectrique), la piézoélectricité, etc. Dans cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet électrocinétique, compte tenu de son importance dans les expériences que nous avons menées (chapitre 3), au potentiel de jonction fluide (chapitre 4), et à l'effet des réactions chimiques (chapitre 5).

1.1.1 – Electrocinétisme

1.1.1.a – Equation de Helmholtz-Smoluchowski

Reuss (1809), en faisant circuler du courant électrique dans un tube empli de cristal de roche pulvérisé et saturé, ou au travers d'un parallélépipède d'argile saturée, a observé qu'il s'établissait un transfert de fluide vers la cathode. Les premières mesures expérimentales quantitatives de ce phénomène, dit électroosmotique, ont été publiées par Wiedemann (1852). Quincke (1861) a établi la proportionnalité entre le courant électrique et la quantité de fluide transféré, que ce soit pour l'électroosmose ou son phénomène réciproque, l'électrocinétisme (i.e., un déplacement de fluide génère un courant électrique). L'observation selon laquelle le sens du transfert hydrique dépend du

matériau utilisé l'a conduit à postuler l'existence d'une double couche électrique le long de l'interface matrice solide / fluide. Helmholtz (1879) a le premier théorisé ces deux phénomènes, en considérant un capillaire solide empli de liquide et placé dans un champ électrique, la double couche agissant comme un condensateur (Briggs, 1928). La formulation de la loi fondamentale de l'électrocinétisme et de l'électroosmose est due à Smoluchowski, en 1903. Elle établit, sous certaines hypothèses, la proportionnalité entre la différence de potentiel électrique ΔV et la différence de pression hydraulique ΔP aux bornes d'un capillaire, sous la forme:

$$\frac{\Delta V}{\Delta P} = \frac{\varepsilon.\zeta}{\eta.\sigma_f}$$

où ε est la permittivité diélectrique du fluide, η sa viscosité dynamique, σ_f sa conductivité électrique, toutes trois considérées constantes, et ζ le potentiel électrique de la surface sur laquelle la vitesse du fluide dans le capillaire s'annule. Les grandes lignes de la démonstration de cette relation sont données dans l'annexe I.

1.1.1.b – Double couche

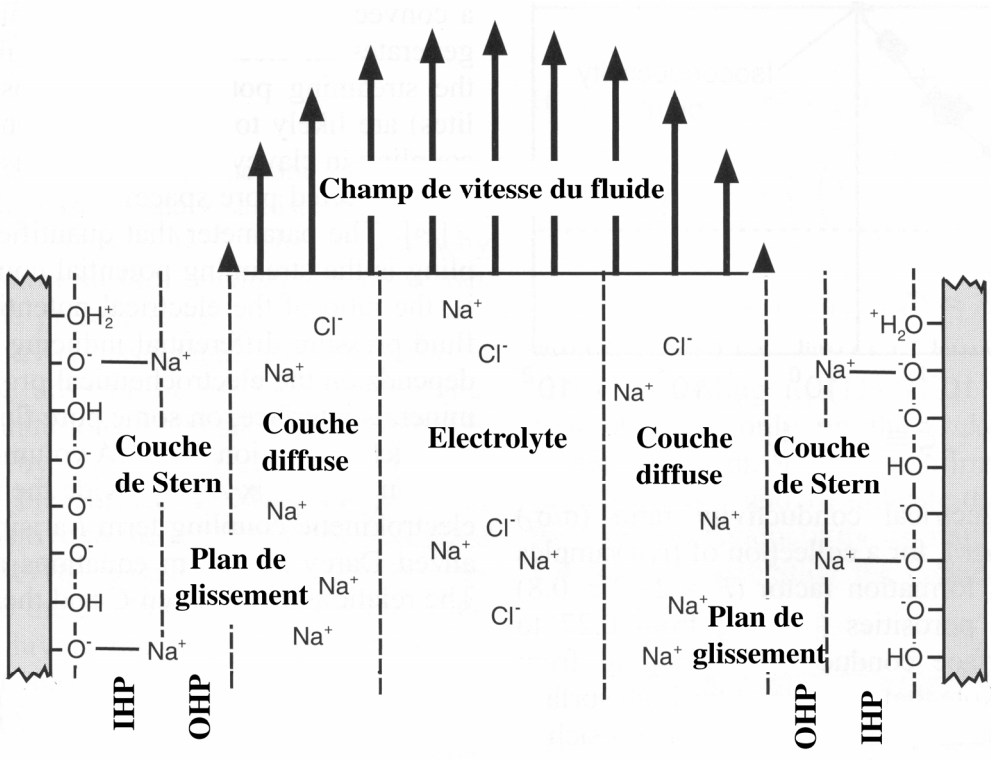


Figure 1.1. Schéma de la double couche. La charge (ici, négative) développée à la surface des grains lors de la mise en contact avec l'électrolyte (ici, NaCl) provoque l'adsorption des ions de signe opposé (ici, Na^+), formant ainsi la couche de Stern, où ces contre-ions sont immobiles. Entre l'électrolyte libre et le plan de glissement (marquant l'annulation de la vitesse du fluide), les contre-ions se trouvent en excès par rapport aux co-ions (i.e., Cl^-), formant la couche diffuse. La couche de Stern se divise elle-même en deux sous-couches: le plan intérieur de Helmholtz (IHP), où les contre-ions sont désolvatés et fixés aux minéraux, et le plan extérieur de Helmholtz, où les contre-ions sont hydratés et maintenus immobiles par attraction électrostatique. Le potentiel électrique du plan de glissement est appelé potentiel ζ. *D'après Revil et al., 2002a*.

Le phénomène électrocinétique s'explique par l'existence d'une double couche électrique entre la matrice poreuse et le fluide électrolytique (figure 1.1). La surface des minéraux étant chargée, il se produit une interaction avec les ions de la solution (e.g., Overbeek, 1952). Le modèle couramment accepté comporte trois couches (Davis et al., 1978). A la surface du minéral se trouve la couche de Stern: des ions de signe opposé à la charge de surface des minéraux sont adsorbés et restent fixes. La couche de Stern est elle-même divisée en deux sous-couches: la couche intérieure de Helmholtz (Inner Helmholtz Plane, ou IHP), dans laquelle les ions sont désolvatés et accolés à la surface du minéral, et la couche extérieure de Helmholtz (Outer Helmholtz Plane, ou OHP), dans laquelle les ions, hydratés, sont maintenus immobiles par l'attraction électrostatique de la surface du solide. Après la couche de Stern vient la couche diffuse (ou couche de Gouy-Chapman), où les ions sont répartis selon une distribution de Boltzmann, le nombre d'ions de signe opposé à la charge de surface décroissant avec la distance et le nombre d'ions de même signe croissant. Enfin, après la couche diffuse, on trouve l'électrolyte libre, électriquement neutre.

Le plan séparant la couche de Stern de la couche diffuse (i.e., les ions immobiles des ions mobiles) est appelé plan de glissement. Par définition, on appelle "potentiel ζ" le potentiel électrique de ce plan (le potentiel nul étant celui de l'électrolyte libre).

1.1.1.c – Electrocinétisme en milieu poreux isotrope homogène

Considérons un milieu poreux homogène et isotrope constitué de grains à surface chargée. Ce matériau est saturé par un électrolyte en équilibre chimique avec les grains. Lorsqu'un gradient de pression hydraulique est appliqué à ce milieu, il se produit un écoulement de fluide dans les pores – on supposera le profil de vitesse dans chaque pore laminaire newtonien. Les ions en excès dans la couche diffuse sont alors entraînés, générant un courant dit d'advection $\mathbf{j}_a$, qui dépend de la vitesse locale du fluide et de la densité volumique de charge dans le fluide. Pour assurer la neutralité, un champ électrique $\mathbf{E}$ est engendré, de telle sorte que le courant de conduction (ou courant de retour) $\mathbf{j}_c$, proportionnel au produit $\sigma_f.\mathbf{E}$ (loi d'Ohm), compense électriquement le courant d'advection. Notez que plus la conductivité du fluide est faible, plus le champ électrique généré est important.

La prise de moyenne des courants électriques locaux et du champ de vitesse local permet d'écrire les relations constitutives de l'électrocinétisme et de l'électroosmose en milieu poreux (e.g., Nourbehecht, 1963):

$$\begin{cases} \mathbf{J} = -K_{11}.\nabla V - K_{12}.\nabla\left(P - \rho_f.\mathbf{g}\right) \\ \mathbf{U} = -K_{21}.\nabla V - K_{22}.\nabla\left(P - \rho_f.\mathbf{g}\right) \end{cases}$$

où $\mathbf{J}$ est le courant électrique macroscopique, $\mathbf{U}$ le flux hydraulique macroscopique, V le potentiel

électrique macroscopique, P la pression hydraulique macroscopique, **g** l'accélération de la pesanteur et ρ_f la masse volumique du fluide. Les termes diagonaux K_{ij} constituent les conductivités généralisées et sont donnés par:

$$\begin{cases} K_{11} = \sigma_r \\ K_{22} = k.\eta^{-1} \end{cases}$$

où σ_r représente la conductivité électrique de la roche saturée et k la perméabilité hydraulique. Le couplage en K_{11} n'est autre que la loi d'Ohm, celui en K_{22} la loi de Darcy. Les termes non diagonaux, ou coefficients de couplage, sont égaux (principe d'irréversibilité de Onsager, 1931). Si la conductivité de la double couche (i.e., la conductivité anormale de la couche de Stern et de la couche diffuse) est négligée, les coefficients non diagonaux sont donnés par (voir annexe I):

$$K_{12} = K_{21} = L = -\frac{\varepsilon}{\eta}.\frac{\sigma_r}{\sigma_f}.\zeta$$

Lorsque la conductivité de la double couche σ_S n'est pas négligeable, une partie de la conduction se fait par la couche diffuse. La conductivité dans les pores n'est donc plus égale à la conductivité de l'électrolyte libre. Le coefficient de couplage électrocinétique L doit alors être remplacé par:

$$L = -\frac{\varepsilon}{\eta}.\frac{\sigma_r}{\sigma_f + \sigma_S}.\zeta$$

Deux critères sont applicables pour savoir si la contribution de la conductivité de la double couche est négligeable: il faut que $\sigma_f.\sigma_S << 1$ (Dukhin et Derjaguin, 1974) ou bien $\langle r_p \rangle.\chi_D^{-1} >> 1$ (e.g., Rice et Whitehead, 1965), où r_p est la distribution de rayon de pore et χ_D l'épaisseur de la couche diffuse. La conductivité de la double couche est donc négligeable si elle est petite devant la conductivité de l'électrolyte libre ou si la largeur des pores est grande devant l'épaisseur de la couche diffuse. Remarquez que plus la conductivité du fluide est faible, plus la conductivité de la double couche joue un rôle important. Le calcul de la conductivité de la double couche σ_S et de la conductivité de la roche saturée σ_r (qui dépend entre autres de σ_f et de σ_S) fait intervenir des propriétés du milieu, comme la taille de pore, la surface spécifique, la connectivité ou encore la rugosité (e.g., Johnson et Sen, 1988; Sen, 1989; Schwartz et al., 1989; Revil et Glover, 1997; Revil et al., 1998; Revil, 1999).

Les effets du potentiel électrique (potentiel secondaire) sur le potentiel hydraulique (potentiel primaire) peuvent être négligés pour la plupart des milieux naturels, sauf pour les argiles très compactées (Revil et al., 1999). Le système peut alors être approximé par (Sill, 1983):

$$\begin{cases} \mathbf{J} = -K_{11}.\nabla V - L.\nabla\left(P - \rho_f.\mathbf{g}\right) \\ \mathbf{U} \simeq -K_{22}.\nabla P \end{cases}$$

En milieu hétérogène, les équations précédentes s'appliquent encore à condition d'utiliser des coefficients K_{ij} effectifs (e.g., Adler, 2001; Marino et al., 2001).

1.1.1.d – Relation macroscopique entre V et H

Comme il n'y a pas de sources externes de courant et que la solution injectée est globalement neutre, la divergence du courant électrique **J** est nulle, soit:

$$\nabla \bullet \left(\sigma_r . \nabla V \right) = \nabla \bullet \left(\rho_f . g . L . \nabla H \right) \qquad (1.1)$$

où H est la hauteur piézométrique macroscopique, égale à $\rho_f^{-1}.g^{-1}.P + z$. Si les distributions de la conductivité du milieu, de la conductivité du fluide et du potentiel ζ sont connues, la résolution de cette équation quasi-harmonique permet de déterminer le champ de potentiel hydraulique à partir du champ de potentiel électrique, ou de prédire le champ de potentiel électrique connaissant le champ de potentiel hydraulique – et ce même à l'extérieur de l'écoulement.

Si on se place en milieu homogène et à l'intérieur des sources, l'intégration de (1.1) donne:

$$\nabla V = \frac{\rho_f \cdot g}{\sigma_r} . L . \nabla H + \nabla \wedge \mathbf{A}$$

où **A** est un champ électrique à déterminer. En l'absence de gradient de hauteur piézométrique, on aurait $\nabla V = \nabla \wedge \mathbf{A}$: le vecteur densité de courant serait donc un champ rotationnel. Conséquemment, sa circulation sur une surface fermée ne serait pas nulle. Etant donné que l'on ne tient pas compte des effets du champ magnétique externe, cette affirmation est absurde. L'équation électrique se réduit donc à:

$$\nabla V = -\frac{\rho_f . g . \varepsilon}{\eta} . \frac{\zeta}{\sigma_f} . \nabla H = L^* . \nabla H \qquad (1.2)$$

Dans la majorité des cas, le potentiel ζ est négatif: le courant électrique est donc opposé au sens d'écoulement du fluide. Le coefficient de couplage électrocinétique en hauteur piézométrique L^* varie généralement entre –0,01 et –1 mV par centimètre d'eau (e.g., Fournier, 1989). Sur le terrain, les anomalies engendrées par la circulation de fluides, par rapport à une référence située dans une zone non perturbée, sont de quelques dizaines à plusieurs centaines de millivolts.

1.1.2 – Effet électrothermique

Lorsqu'une roche saturée est soumise à un gradient de température, il se produit une séparation de charges électriques à cause du différentiel de diffusion thermique entre les donneurs d'ions de la matrice d'une part et les électrons et les ions du fluide d'autre part (effet Soret). Le gradient de potentiel résultant est colinéaire au gradient de température appliqué.

Dans les roches, le coefficient de couplage électrothermique est compris entre –0,25 et –1,5 $mV.°C^{-1}$, la valeur moyenne se situant aux alentours de –0,3 $mV.°C^{-1}$ (Nourbehecht, 1963; Corwin et Hoover, 1979). Nourbehecht (1963) a démontré, en se basant sur des géométries simples, que

pour qu'un effet soit détectable en surface, il estt nécessaire que la source de chaleur intersecte deux domaines (1) et (2) de coefficients de couplage thermoélectrique Θ_1 et Θ_2 différents. l'anomalie de potentiel électrique en surface est alors égale à $(\Theta_1 - \Theta_2).\Delta T.\Xi$, où ΔT est le différentiel de température entre la source et l'encaissant, et Ξ une fonction faisant intervenir la distance à la source, la géométrie du problème et le contraste de conductivité électrique entre les milieux (1) et (2). Le signe de l'anomalie dépend donc du contraste de couplage thermoélectrique. A partir des équations de Nourbehecht pour la sphère, Corwin et Hoover (1979) ont montré que les maxima des anomalies thermoélectriques ne dépassaient pas au plus quelques dizaines de millivolts, ce qui ne suffit pas à expliquer les anomalies observées sur les champs géothermiques ou les volcans. De plus, la quantification de l'effet thermoélectrique sur le terrain est difficile, compte tenu de la superposition des effets électrocinétiques résultant des circulations de fluides par convection hydrothermale.

1.1.3 – Potentiels de membrane

1.1.3.a – Potentiel de jonction fluide (ou potentiel de diffusion)

Lorsqu'une solution ionique diffuse, le différentiel de mobilité entre les ions fait que les espèces ne migrent pas toutes à la même vitesse. La séparation de charge résultante est alors neutralisée par un champ de rappel électrostatique, dont le sens dépend de la charge des ions les plus mobiles. Cet effet est plus longuement discuté section 4.1.3.a.

1.1.3.b – Potentiel d'exclusion membranaire

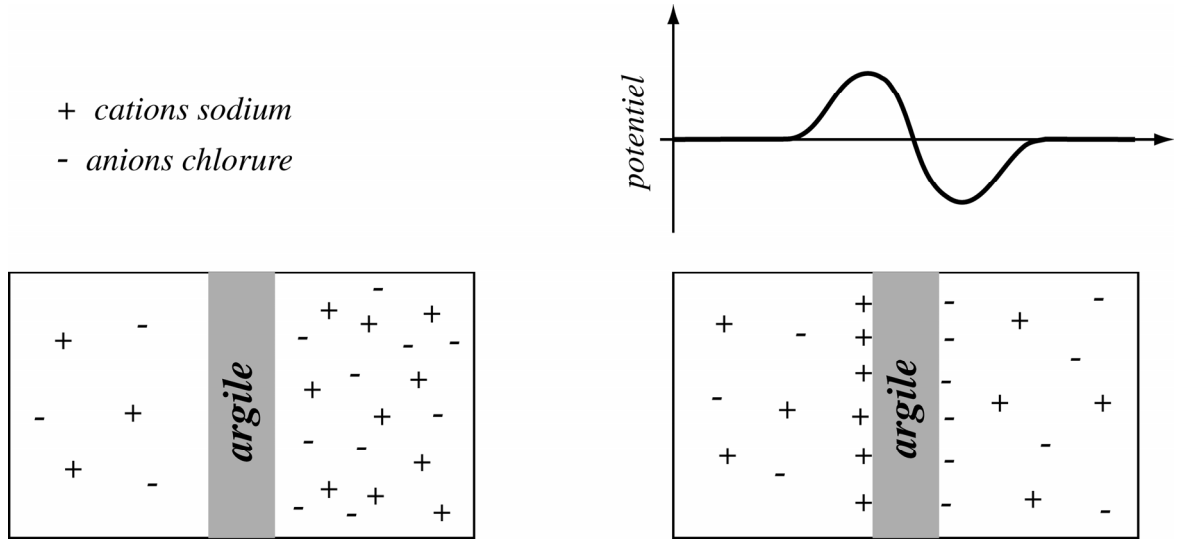


Figure 1.2. Potentiel d'exclusion membranaire dans le cas des argiles. *Gauche*: à l'instant initial, un différentiel de concentration existe de part et d'autre de la membrane argileuse. *Droite*: lors de la diffusion à travers l'argile, les ions négatifs (de même signe que la charge de surface des minéraux argileux) restent piégés, créant un déséquilibre de charge et donc une anomalie de potentiel.

Dans la couche diffuse, les ions de charge opposée à la charge de surface (les "contre-ions") sont attirés par la surface des grains, et les ions de même signe (les "co-ions") sont repoussés. Lorsque l'on applique un gradient de concentration entre les deux faces d'une membrane poreuse, tous les ions vont diffuser, mais l'espace disponible pour les co-ions étant moindre que l'espace disponible pour les contre-ions, il se produit une séparation de charge, et donc une anomalie de potentiel (e.g., Revil et al., 1996). Ce phénomène concerne surtout les argiles, compte tenu de la petitesse de leur pores et de leur forte charge de surface (figure 1.2).

Ce phénomène s'observe notamment dans les forages. La figure 1.3 montre l'exemple d'une formation argileuse surmontant une formation gréseuse saturée par une solution plus salée que la boue du forage. Les ions Cl^- migrent plus vite que les Na^+ de la formation poreuse vers la boue de forage, générant un potentiel de jonction fluide V_j à l'interface entre le puits et le grès. La solution saline diffuse aussi vers le forage en passant par la formation argileuse, laquelle bloque les Cl^-, engendrant un potentiel d'exclusion membranaire V_m à l'interface entre le grès et l'argile. Au passage de l'interface entre formation argileuse et formation gréseuse, on observe donc une chute de potentiel d'amplitude $|V_j| + |V_m|$, qui peut atteindre plusieurs dizaines de millivolts (e.g., Schlumberger et al., 1934b). Si la boue est plus salée, la diffusion s'effectue du forage vers le grès, et le signe des courants est inversé.

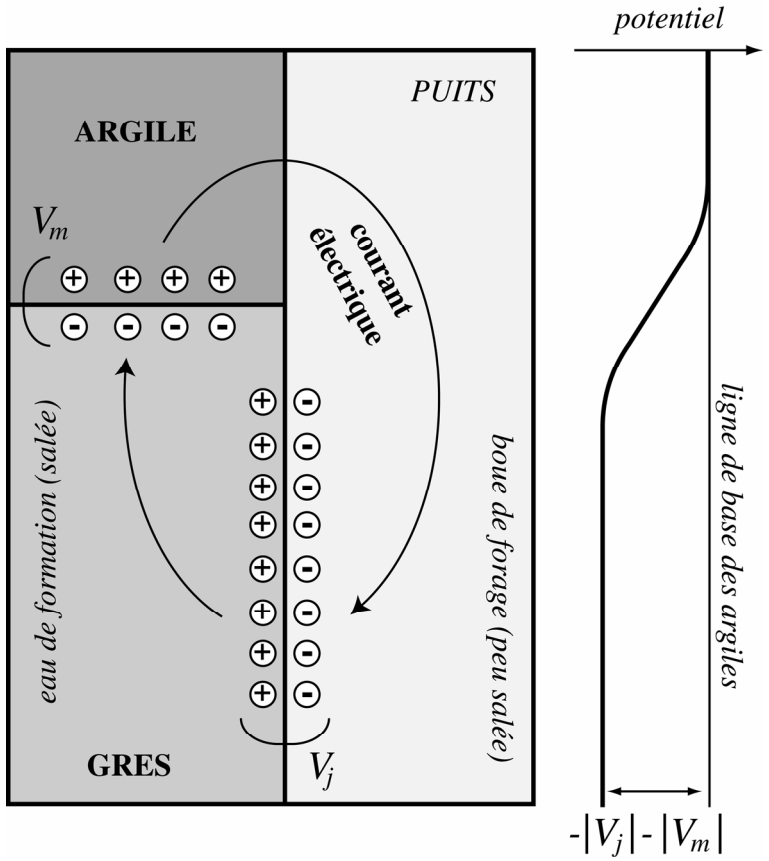


Figure 1.3. Exemple d'application des potentiels de membrane: détection des interfaces entre roche réservoir poreuse et couche imperméable argileuse. *Cercles "+"*: Na^+; *cercles "-":* Cl^-. *Explications dans le texte*.

Ce phénomène est un des piliers des techniques diagraphiques, puisqu'il permet de détecter les interfaces entre formations argileuses et gréseuses (e.g., Schlumberger et al., 1934a, 1934b).

Sur le terrain, les anomalies de potentiel dues aux effets de membrane, par rapport à une référence non perturbée, sont de quelques dizaines à quelques centaines de millivolts.

1.1.4 – Oxydoréduction

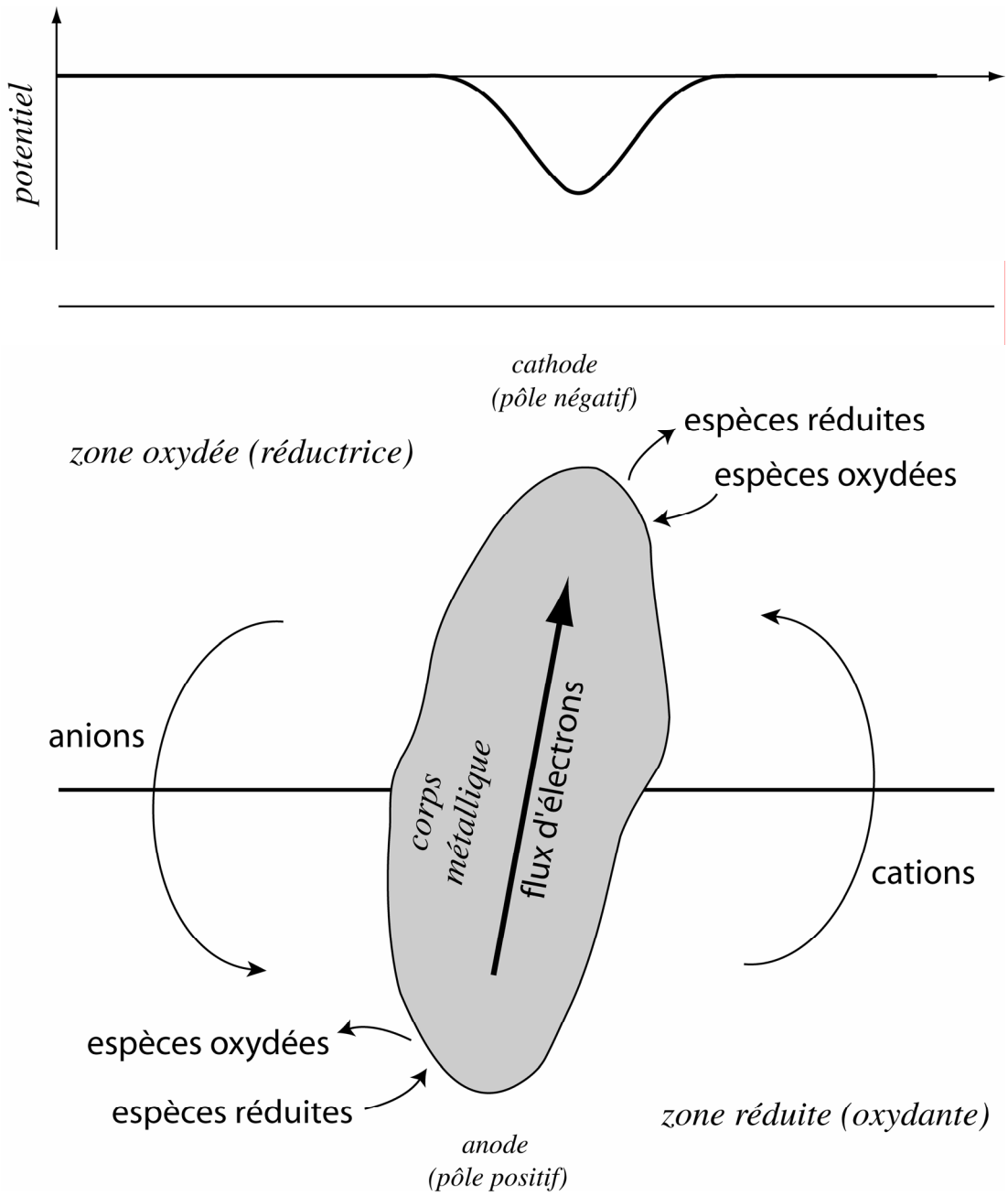


Figure 1.4. Modèle de la géobatterie et anomalie associée. Des réactions de réduction d'une part et d'oxydation d'autre part se produisent de part et d'autre du corps conducteur reliant une zone oxydée et une zone réduite. Un flux d'électrons parcourt le conducteur entre le pôle anodique et le pôle cathodique ainsi créés, et des flux ioniques s'organisent à l'extérieur pour fermer le circuit. A l'état naturel, la zone oxydée correspond à la subsurface: le pôle cathodique est alors signé en surface par une fort anomalie négative.

Les phénomènes d'oxydoréduction génèrent également des anomalies de potentiel spontané. Selon la théorie de la géobatterie (Sato et Mooney, 1960; Bigalke et Grabner, 1997; Timm et Möller, 2001), un corps conducteur, comme un corps métallique ou graphitique, reliant entre elles une zone réductrice et une zone oxydée, agit de la même façon qu'une batterie. Dans la zone oxydée, correspondant à la zone la plus superficielle, riche en dioxygène, il se produit au niveau du corps métallique des réactions de réduction; dans la zone réduite, des réactions d'oxydation (figure 1.4). La zone basale du corps métallique est donc chargée positivement (pôle anodique) et la zone sommitale négativement (pôle cathodique): un flux d'électrons parcourt le conducteur entre l'anode et la cathode. Des courants ioniques s'organisent pour fermer le circuit. En surface, le potentiel présente une anomalie négative à l'aplomb du corps métallique. Le calcul de l'anomalie en surface nécessite de connaître la géométrie du conducteur et les phénomènes chimiques (Sato et Mooney, 1960; Bigalke et Grabner, 1997). Sato et Mooney (1960) ont estimé l'amplitude maximale des anomalies à environ 400 mV, ce qui fait de l'oxydoréduction la source de PS la plus puissante.

Des phénomènes d'oxydoréduction se produisent également dans les panaches de pollution sous les dépôts de déchets organiques, générés par l'action des bactéries (e.g., Christensen et al., 2000, 2001; Van Breukelen et al., 2003), la zone amont du panache de pollution étant une zone réduite. Le conducteur expliquant les anomalies de potentiel spontané en surface pourrait dans ce cas être constitué par des biofilms bactériens (Naudet et al., 2004). L'ordre de grandeur des anomalies, par rapport à une référence non perturbée, est, là encore, de plusieurs centaines de millivolts.

1.1.5 – Propagation jointe (sismoélectricité)

Quand une onde sismique se propage dans un milieu poreux saturé, elle produit un mouvement relatif du fluide par rapport à la matrice solide, qui génère un champ électrique par effet électrocinétique. Ce champ reste attaché à l'onde sismique qui le produit, sauf au travers d'une interface, où il agit comme une source électromagnétique (Thompson et Gist, 1993; Pride, 1994). L'onde électromagnétique émise se propage à la vitesse de la lumière à partir de l'interface jusqu'à la surface où elle peut être détectée (Thompson et Gist, 1993; Mikhailov et al., 1997). Des contrastes de composition chimique, de perméabilité ou de porosité pourraient générer de telles ondes (Haartsen et Pride, 1997). Réciproquement, la propagation d'une onde électromagnétique perturbe les charges dans la couche diffuse et induit des déplacements de fluide (Pride, 1994). Mikhailov et al. (1997) ont effectué des mesures au-dessus d'une interface entre sol et moraine glaciaire, la source sismique étant une masse; l'amplitude du signal électrique, de 1 mV pour un offset de 60 cm, diminue très rapidement avec la distance. Cet effet est donc de très faible amplitude.

1.1.6 – Piézoélectricité

Certains cristaux, comme le quartz, génèrent une tension électrique lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Certains auteurs (Varotsos et Alexopoulos, 1984ab, 1987) ont donc fait de cet effet, dit piézoélectrique, une source possible pour les signaux électriques accompagnant les séismes. La figure 1.5 montre le principe de l'émission de signaux piézoélectriques lors d'un séisme. Avant la rupture (à l'état d'équilibre), la contrainte maximale σ_1 induit une polarisation des grains dans sa direction (flèche noire). Cette polarisation est électriquement compensée par des charges extérieures à la surface des grains (flèche blanche). Lors de la rupture, la chute de contrainte entraîne la dépolarisation des grains. Si la chute est assez rapide pour que les charges extérieures n'aient pas le temps de migrer pour rétablir la neutralité, la roche reste polarisée un court laps de temps (flèche grise), pendant lequel une onde électromagnétique est émise. L'émission cesse dès que la roche est revenue à l'équilibre électrique.

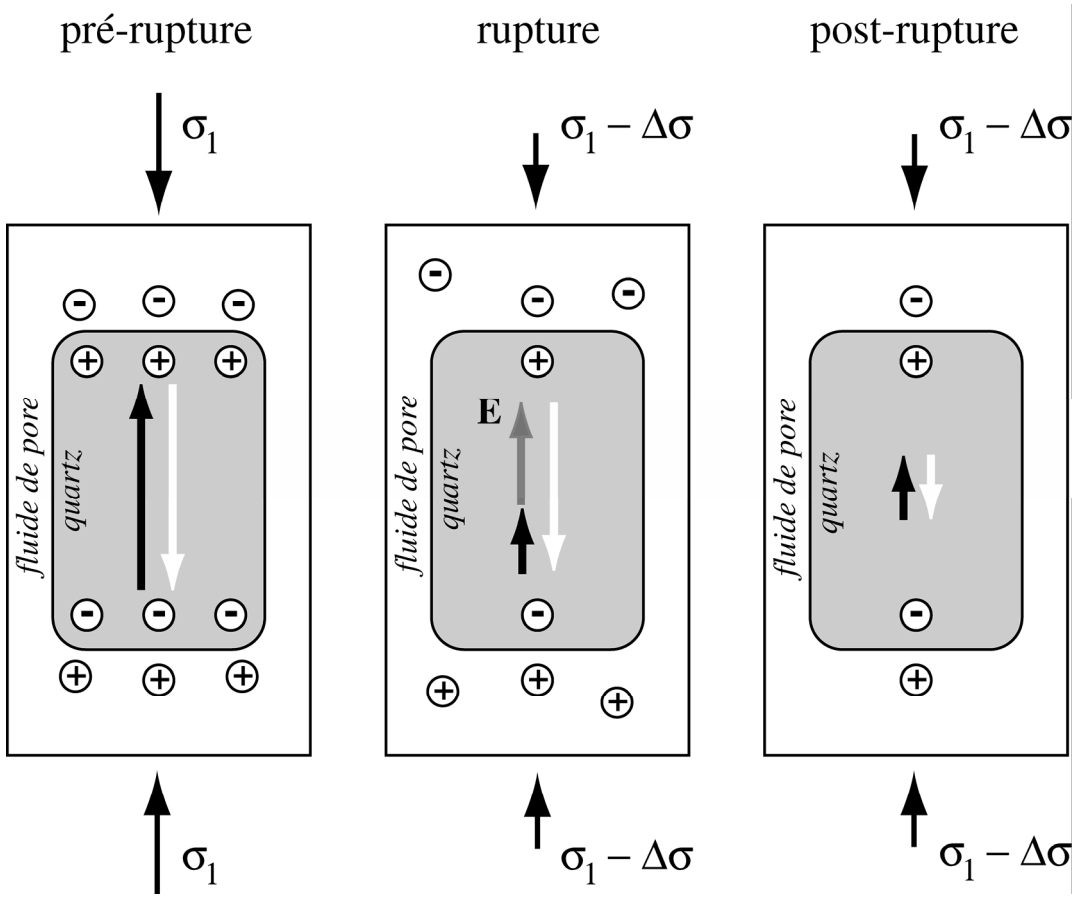


Figure 1.5. Effet piézoélectrique appliqué aux séismes. Avant la rupture, la polarisation des grains de quartz (flèche noire) induite par la contrainte maximale σ_1 est compensée par des charges fluides extérieures (flèche blanche). La chute de contrainte associée à la rupture entraîne une dépolarisation très rapide des grains: la roche reste polarisée tant que la migration des charges extérieures pour assurer la neutralité n'est pas terminée (flèche grise). L'émission d'onde électromagnétique associée à la polarisation de la roche cesse dès que l'état de neutralité électrique est rétabli. *D'après Darnet, 2003*.

Si ce type d'onde électromagnétique a été observé sur des échantillons de granite, le signal atteignant 1,5 V près de la source (Yoshida et al., 1997), la détection du phénomène à l'échelle du terrain est beaucoup plus discutée. D'une part, l'amplitude des signaux diminue très rapidement avec la distance (Bernard, 1992), et d'autre part la vitesse de la variation de pression nécessaire à la production de signaux de l'ordre de 10 mV par kilomètre est extrêmement élevée, de l'ordre de 0,1 $MPa.s^{-1}$ (Hovhannissian, 2000).

1.1.7 – Sources externes

Les variations temporelles du champ magnétique terrestre induisent des courants électriques telluriques. Sur le terrain, ces signaux sont identifiables grâce à leur contenu fréquentiel. La période à 24 heures correspond par exemple à la variation diurne du champ magnétique, résultant de la rotation terrestre; les variations irrégulières et rapides (inférieures à 1 heure) sont liées aux orages atmosphériques. Les anomalies magnétiques générées par induction sont de l'ordre de quelques millivolts à quelques dizaines de millivolts par kilomètre, l'ampleur du phénomène dépendant de l'orientation et de la position géographique du dipôle de mesure, des propriétés électriques du terrain et de la période de l'année (e.g., Darnet, 2003).

Il faut également noter que les réseaux de distribution d'électricité génèrent un signal anthropique fort, à la fréquence de 50 Hz (en Europe) et de ses harmoniques, qui peut parasiter les mesures du champ électrique à haute fréquence (e.g., Darnet, 2003).

1.1.8 – Comparaison des ordres de grandeur

Les sources d'"intérêt géophysique" génèrent des anomalies (i.e., différences de potentiel au maximum du signal par rapport au milieu non perturbé) généralement comprises entre une dizaine et quelques centaines de millivolts. Les phénomènes d'oxydoréduction constituent la source la plus intense, l'amplitude maximale des anomalies étant grosso modo de 1 V, la valeur couramment observée se situant aux alentours de 500 mV. Les phénomènes électrocinétiques, électrothermiques et électrochimiques viennent ensuite, les observations moyennes étant de l'ordre de quelques dizaines de millivolts, et la valeur maximale aux alentours de 100 à 200 mV. Sur le terrain, ces observations peuvent être perturbées par les signaux d'origine anthropique, qui produisent un bruit de l'ordre de 10 V sur un dipôle d'un kilomètre, ou par les signaux d'origine externe: l'induction électromagnétique causée par les orages atmosphériques atteignant 50 à 100 mV sur ce même dipôle, celle causée par les variations diurnes du champ magnétique terrestre étant dix fois plus faible. Quant aux signaux liés aux séismes, ils demeurent extrêmement faibles: les phénomènes

sismoélectriques sont de l'ordre de quelques millivolts, et si les phénomènes piézoélectriques peuvent atteindre 1,5 V en laboratoire, ils n'ont jamais été observés sur le terrain.

* * *

1.2 – EXEMPLES D'OBSERVATIONS DE TERRAIN

Dans cette section, nous présentons quelques exemples d'observations de terrain issus de la littérature, afin d'illustrer les potentialités de la méthode du potentiel spontané, notamment en hydrologie, en volcanologie, en caractérisation des champs géothermiques, en sismologie et en prospection minière.

1.2.1 – Hydrologie

1.2.1.a – Suivi des écoulements d'eau

La méthode du potentiel spontané trouve une application directe dans le suivi des écoulements d'eaux. En génie civil, Ogilvy et al. (1969) l'ont utilisé pour localiser et quantifier des fuites sur un réservoir artificiel en Arménie, Titov et al. (2002) sur un barrage près de St-Pétersbourg; des expériences de terrain ont également été menées (Pinettes et al., 2002, sur une circulation forcée entre deux puits espacés de dix mètres dans du granite fissuré; Revil et al., 2002b, sur des infiltrations sous une tranchée artificielle; Rizzo et al., 2004, sur le suivi du rabattement de la nappe lors de pompages). Concernant les eaux naturelles, Perrier et al. (1999) ont observé des variations temporelles du potentiel électrique liées à une source intermittente au Népal occidental. Nous présentons ci-après deux exemples particulièrement intéressants: l'expérience de Sur-Frêtes, en Savoie (Perrier et al., 1998; Trique et al., 2002) et l'expérience de Soultz-sous-Forêts, en Alsace (Marquis et al., 2002; Darnet, 2003).

Le site de Sur-Frêtes, situé dans les Alpes à 30 km au sud-ouest du Mont-Blanc, comprend deux lacs artificiels (lac de Roselend et lac de la Gittaz) séparés topographiquement par une crête (figure 1.6.a). Le niveau des deux lacs varie de plusieurs dizaines de mètres selon un cycle annuel, fonction des conditions météorologiques et des besoins de la production d'électricité. Ces variations de niveau produisent des changements de contraintes et d'écoulements. La figure 1.6.b montre la corrélation remarquable entre le niveau du lac de Roselend et le potentiel électrique au point A. Ce potentiel varie de 2 mV par mètre d'eau pour un niveau du lac compris entre 1507 et 1535 m, pour atteindre 5,4 mV par mètre d'eau pour un niveau supérieur à 1535 m. Ce comportement peut s'expli-

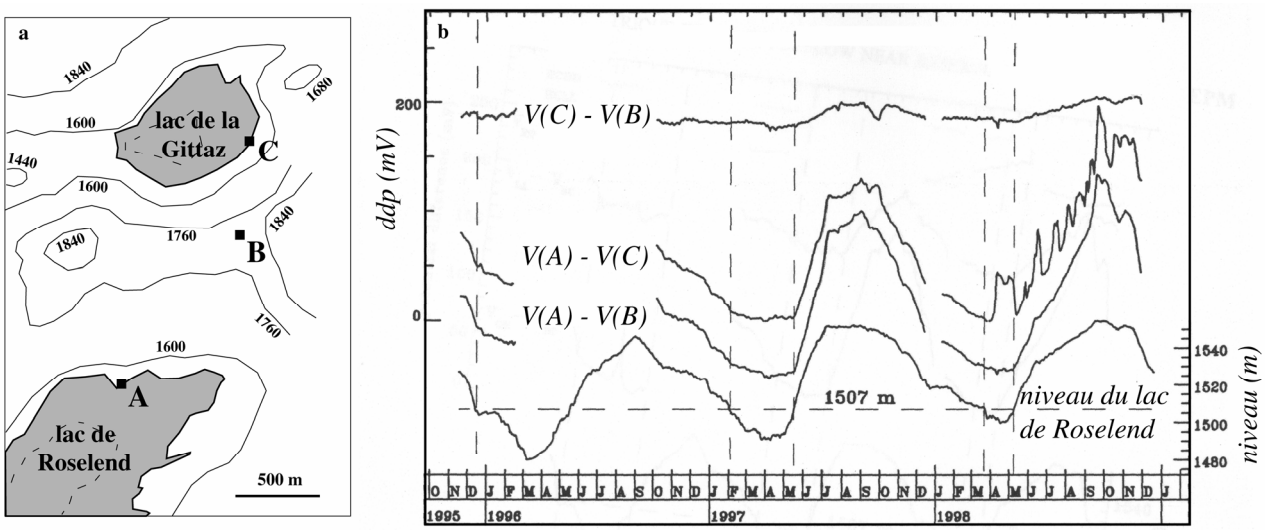


Figure 1.6. Expérience de Sur-Frêtes. **a**: situation géographique. **b**: variation des différences de potentiel (ddp) entre les points A, B et C, et variation du niveau du lac de Roselend (la ligne 1507 m indique le niveau du lac en dessous duquel la réponse des électrodes est fortement réduite). Les variations des ddp sur les deux dipôles dans l'axe Gittaz-Roselend sont fortement corrélées avec les variations du niveau du lac de Roselend. Les changements d'écoulements souterrains et de contraintes induits par les variations de niveau d'eau expliquent cette réponse électrique corrélée. *D'après Trique et al., 2002*.

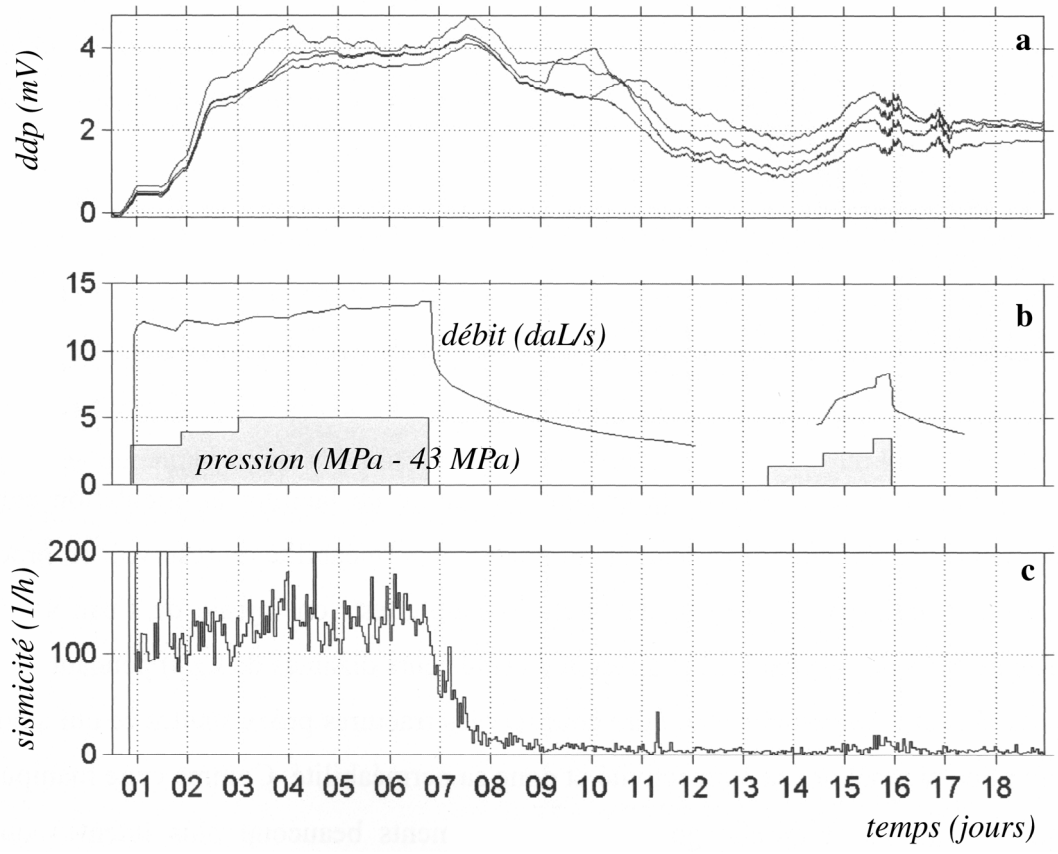


Figure 1.7. Expérience de Soultz-sous-Forêts, injection de juin 2000. **a**: différences de potentiel (ddp) enregistrées en surface à 500 m du puits d'injection (filtrées par basse-bas 24h); **b**: pression d'injection et débit d'injection en tête de puits; **c**: sismicité induite. La sismicité induite est directement corrélée avec le débit d'injection, traduisant la stimulation des fractures. Les ddp atteignent un plateau lorsque les écoulements sont stabilisés, puis retournent à zéro plus lentement que l'écoulement, ce qui implique l'action d'autres sources qu'électrocinétiques. *D'après Darnet, 2003*.

-quer par un écoulement vertical de longueur variable (fonction du niveau du lac).

Le projet Hot-Dry-Rock de Soultz-sous-Forêts, dans le Bas-Rhin (Alsace), a pour objectif de récupérer la chaleur des roches profondes par circulation d'eau. Dans le puits d'injection, de l'eau froide est injectée dans le granite fracturé entre 2800 et 3500 mètres de profondeur. On la récupère dans un second puits (entre 3200 et 3600 mètres de profondeur) à plus haute température, après son passage dans le réservoir granitique. Afin d'augmenter la connectivité du réservoir et de faciliter la circulation des fluides, de l'eau est injectée pendant plusieurs jours à haut débit et à pression suffisamment forte pour déclencher des microséismes tectoniques. Marquis et al. (2002) et Darnet (2003) ont enregistré le potentiel sur une surface de 1 km^2 autour du puits d'injection, à l'aide de 48 électrodes impolarisables en juin 2000. La sismicité induite (figure 1.7.c) est directement corrélée avec la pression et le débit d'injection (figure 1.7.b). Les différences de potentiel sur 500 m autour de la tête de puits augmentent lorsque le fluide est injecté, jusqu'à atteindre un plateau de 5 mV. Après arrêt de l'injection, les différences de potentiel retournent à zéro plus lentement que l'écoulement lui-même, peut-être à cause de phénomènes thermoélectriques ou de phénomènes d'électro-diffusion entre l'eau douce injectée et la saumure du réservoir (Darnet, communication personnelle).

1.2.1.b – Panaches de pollution

Le potentiel redox est sensible à la matière organique associée aux dépôts d'ordures et à leur biodégradation par les bactéries, ainsi qu'à la présence d'oxydants et réducteurs spécifiques. Cependant, la mesure in situ du potentiel redox est une mesure difficile à effectuer, compte tenu de la nécessité d'attendre l'équilibre entre le milieu et l'électrode (jusqu'à plusieurs semaines) et la grande quantité de points de mesure nécessaire pour échantillonner de façon correcte la zone d'étude (Christensen et al., 2000, 2001).

La mesure de la PS peut fournir des informations complémentaires aux analyses géochimiques pour déterminer l'extension du front (Naudet et al., 2003). Les études de terrain montrent en général l'existence d'une anomalie négative de PS par rapport au milieu non perturbé (e.g., Weigel, 1989; Hämmann et al., 1997; Nyquist et Corry, 2002). Naudet et al. (2003, 2004) ont effectué une cartographie PS du site de la décharge municipale d'Entressen, Bouches-du-Rhône (figure 1.8). Ce dépôt, d'une surface de 0,5 km^2 pour une épaisseur maximale de 30 m, surmonte un aquifère alluvionnaire non confiné limité par un aquifuge marneux et soumis à un gradient hydraulique moyen de 3 ‰. Sur les 20 km^2 couverts, une anomalie négative d'environ 400 mV a été mesurée par rapport à un point de référence situé hors de la zone de contamination. Le profil Nord-Sud (figure 1.9) montre que la PS augmente fortement dans la zone de transition entre zone réduite et zone oxydée (état naturel).

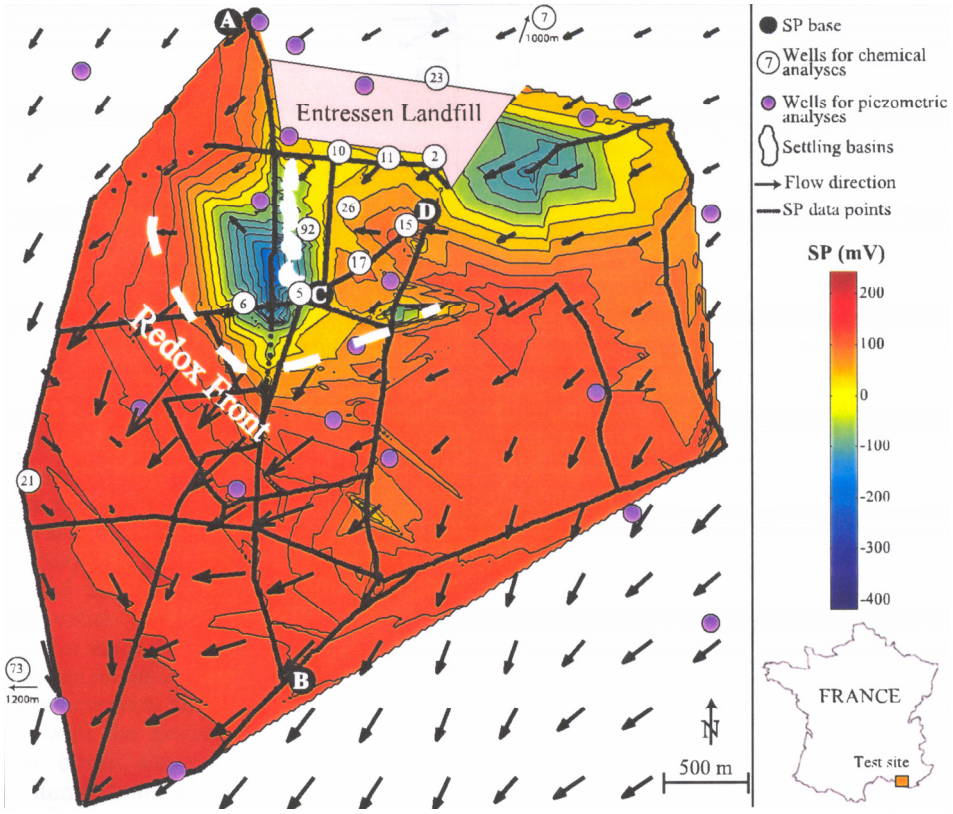


Figure 1.8. Carte de potentiel spontané du site d'Entressen. La zone réduite en aval du dépôt génère une anomalie de PS de -400 mV par rapport à une référence éloignée (en zone oxydée), permettant de déterminer la position du front d'oxydoréduction. Notez la composante électrocinétique (gradient de 200 mV dans le sens opposé à la direction d'écoulement. *Carte effectuée sur 2800 points de mesure. Naudet et al., 2003*.

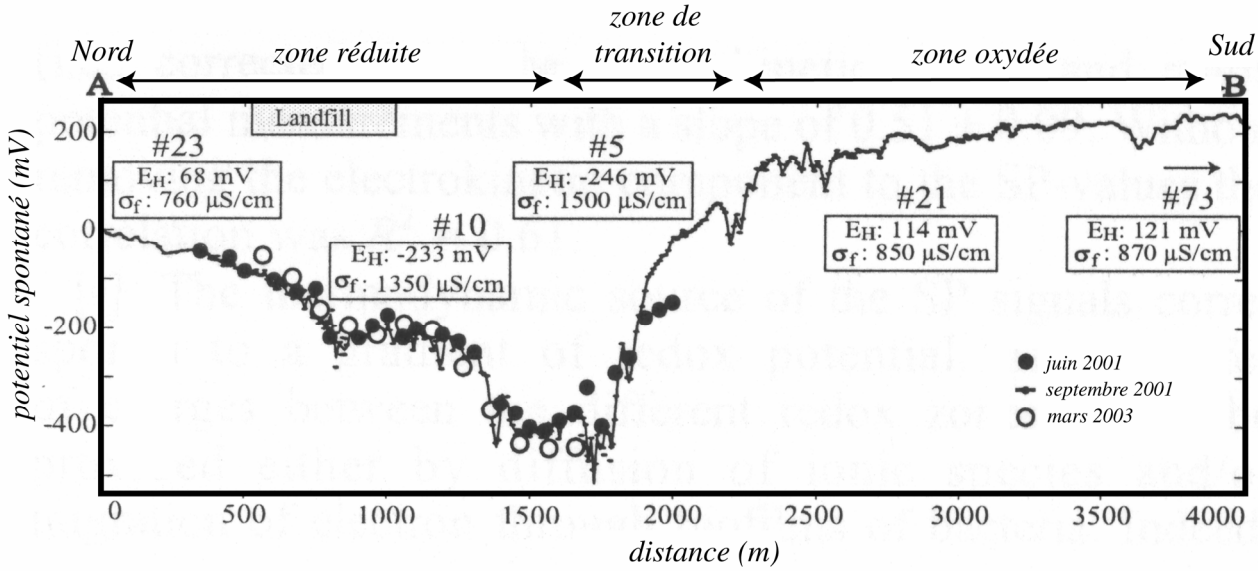


Figure 1.9. Profil Nord-Sud du site d'Entressen (profil A–B, *figure 1.8*). L'action bactérienne génère une zone réduite sous et en aval du dépôt, contrastant avec l'état naturel oxydé. Notez la constance du potentiel dans le temps. σ_f: conductivité du fluide; E_H: potentiel redox in situ. *D'après Naudet et al., 2003*.

Après élimination de la composante électrocinétique du signal, les valeurs de PS résiduelles sont corrélées de façon linéaire avec les mesures in situ de potentiel redox (figure 1.10), ce qui

suggère un lien fort entre potentiel redox et potentiel spontané. Notons cependant qu'il n'existe pas à ce jour de modèle liant potentiel redox et potentiel spontané dans les cas où une mise en contact par un conducteur électronique n'est pas présente.

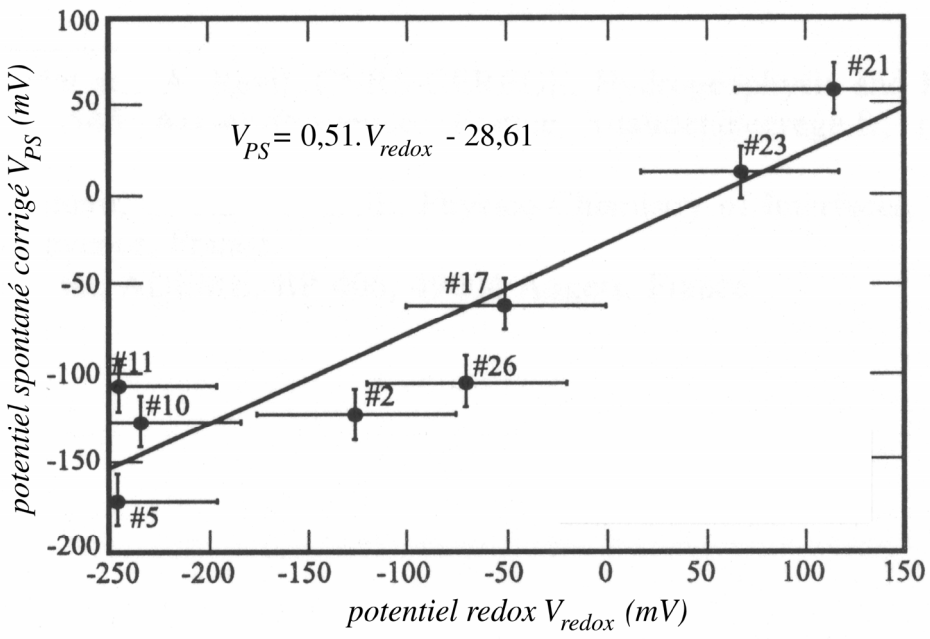


Figure 1.10. Diagramme croisé entre l'anomalie de PS réduite de sa composante électrocinétique et le potentiel redox dans les puits. La corrélation linéaire suggère un lien fort entre potentiel redox et potentiel spontané, le couplage étant de 0,51 (ajustement de 0,85). *D'après Naudet et al., 2003*.

1.2.2 – Volcanologie

La méthode du potentiel spontané fournissant des résultats particulièrement spectaculaires en volcanologie, la littérature sur la caractérisation des volcans et de leur activité par la PS est très abondante (voir la revue de Zlotnicki et Nishida, 2003). Les anomalies, positives ou négatives, sont de plusieurs centaines de millivolts, les plus fortes atteignant –2,7 V et 1,8 V. La figure 1.11 montre l'exemple du volcan actif Miyake-Jima, au Japon, pour lequel une anomalie centrale positive de largeur kilométrique se superpose à une anomalie négative corrélée à la topographie. Plusieurs effets peuvent contribuer aux anomalies. Les différences de composition chimique entre les fluides génèrent un potentiel de jonction estimé à 20 mV au plus par Nourbehecht (1963). Le phénomène de couplage électrothermique, dont la valeur moyenne est de 0,2 - 0,3 mV par degré Celsius, ne peut intervenir qu'à hauteur de quelques dizaines de millivolts (e.g., Zlotnicki et Nishida, 2003). La principale source de signal reste donc l'effet électrocinétique. D'une part, l'eau météoritique qui s'infiltre dans le massif volcanique par gravité génère des anomalies négatives (effet topographique, figure 1.12.a), et d'autre part, la montée de fluides chauffés crée des anomalies positives (figure 1.12.b), la somme expliquant la forme de l'anomalie totale (figure 1.12.c; e.g., Michel et Zlotnicki,

1998). Des phénomènes d'oxydoréduction pourraient également contribuer. Le signe, la forme des anomalies et les mécanismes en jeu sont propres à chaque volcan (voir Zlotnicki et Nishida, 2003).

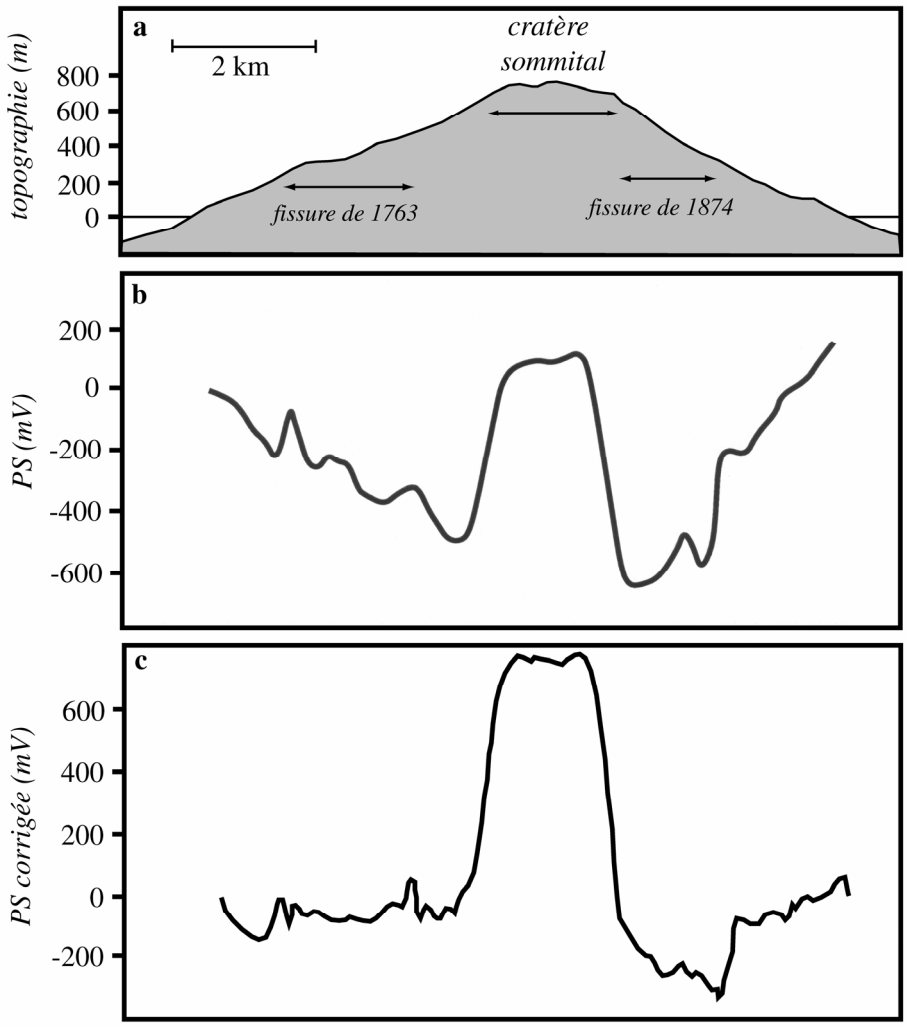


Figure 1.11. Exemple de l'anomalie de PS du volcan Miyake-Jima, Japon. L'anomalie totale (**b**) est la somme de deux effets: un premier effet négatif, directement lié à la topographie (**a**), et un second, positif, localisé au niveau du cratère, correspondant aux effets hydrothermaux. Ce dernier (anomalie corrigée de la topographie, **c**) atteint 800 mV. *D'après Sasai et al., 2001 (a et c), et Revil et al., 2002a (b).*

Par exemple, le cas du volcan actif du Piton de la Fournaise s'explique entièrement par des circulations de fluides (Zlotnicki et Le Mouël, 1990; Michel et Zlotnicki, 1998; Adler et al., 1999). L'eau météoritique s'infiltre dans le massif (il existe une corrélation entre la variation annuelle des anomalies magnétiques et le cycle météorologique; Zlotnicki et Le Mouël, 1990). Grâce à l'apport de chaleur de la chambre magmatique profonde et des dykes récents, une partie des fluides subit alors un mouvement ascendant, créant une cellule convective (Michel et Zlotnicki, 1998; figure 1.12.c). Ce fonctionnement explique la forte anomalie positive associée au cône central et l'anomalie positive en fer-à-cheval associée à la bordure Est de la caldera. La Montagne Pelée, elle, constitue un exemple de volcan à anomalie négative, associée à une faible activité géothermale

(Zlotnicki et al., 1998).

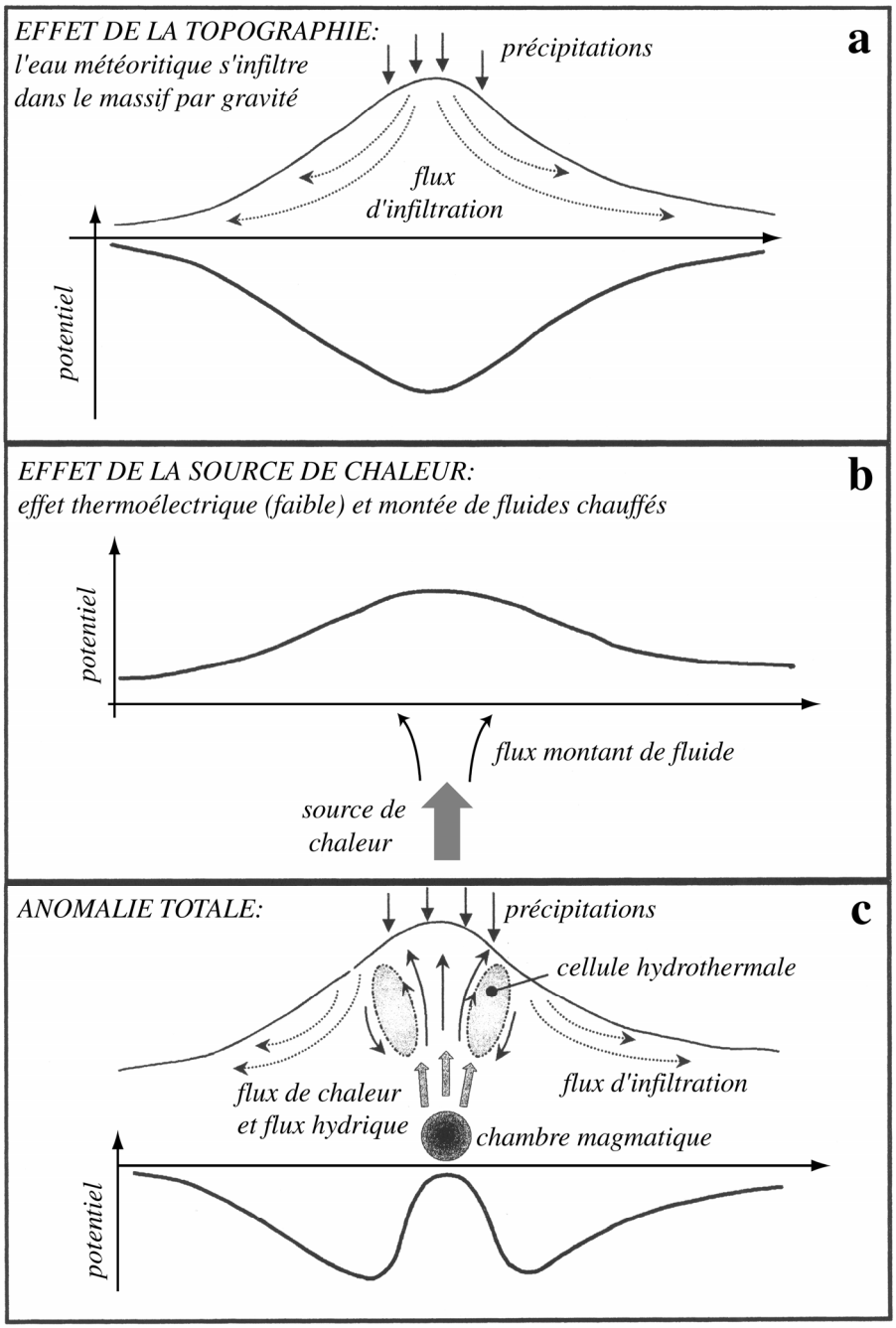


Figure 1.12. Sources d'anomalie de PS sur les volcans. **a**: anomalie négative électrocinétique engendrée par l'infiltration météoritique à l'intérieur du massif (effet topographique); **b**: anomalie positive générée par la montée des fluides chauds et dans une moindre mesure par le gradient de température entre la chambre magmatique et le reste du massif; **c**: anomalie totale. *D'après Zlotnicki et al., 1998*.

Les variations temporelles de la PS sont liées à l'activité du volcan. Ainsi, sur le Piton de la Fournaise, des anomalies de l'ordre du volt, extrêmement localisées, sont associées à des zones de fumerolles (avec une durée de vie de quelques mois). Des anomalies kilométriques de quelques centaines de millivolts, qui disparaissent en quelques années, sont associées à des éruptions dans

des fissures (Michel et Zlotnicki, 1998). Lors de l'éruption du 9 mars 1998, une forte variation d'environ $2V.km^{-1}$ a été constatée sur la zone éruptive (Zlotnicki et al., 2001). L'étude de la PS sur le Miyake-Jima a permis de suivre l'évolution de l'activité hydrothermale, et notamment les fortes perturbations qui se sont manifestées avant les éruptions de l'été 1998 (Sasai et al., 2001, 2002; Zlotnicki et al., 2003). Enfin, des signaux cosismiques à longue période sont aussi observés (e.g., Byrdina et al., 2003, sur le Merapi).

1.2.3 – Champs géothermiques

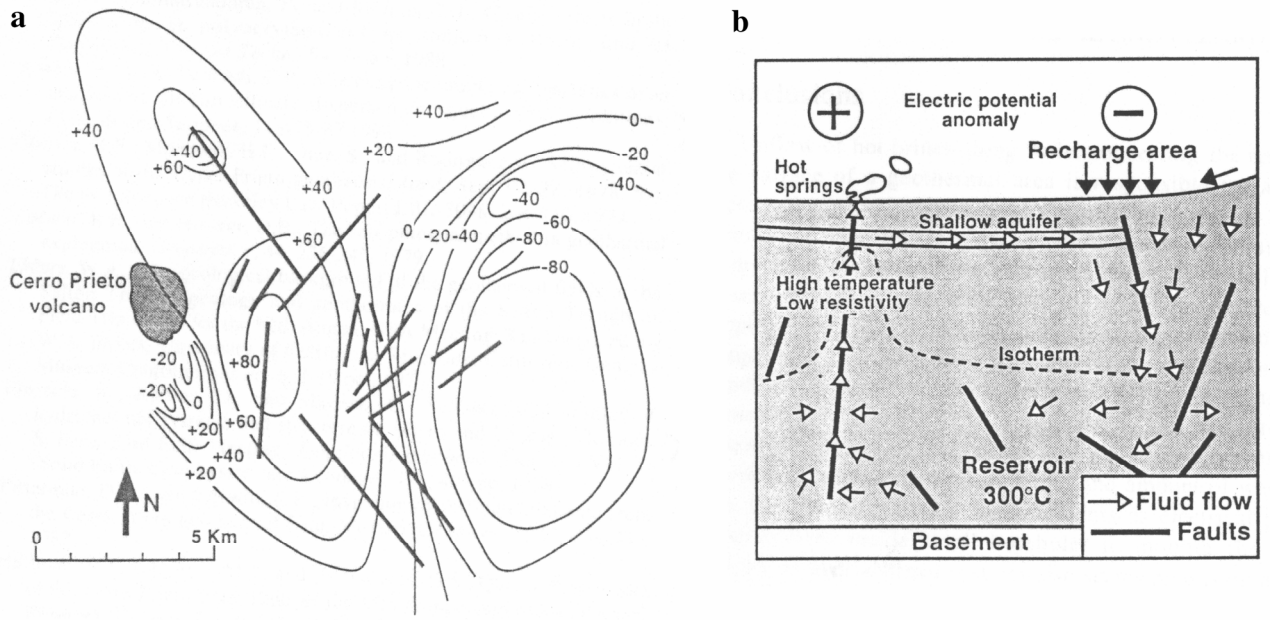


Figure 1.13. Champ géothermique de Cerro Prieto, Mexique. a: Anomalie dipolaire du champ et fractures principales (*données de Fitterman et Corwin, 1982*). **b**: modèle proposé par Revil et Pezard (1998): le champ géothermique est alimenté par l'infiltration des eaux météoritiques le long des failles éloignées des sources chaudes; cette eau, réchauffée dans le réservoir, remonte ensuite le long des failles situées près des sources de Cerro Prieto. *Revil et Pezard, 1998*.

Les anomalies observées sur les champs géothermiques, associées à des cellules convectives, atteignent plusieurs centaines de millivolts en amplitude, sur des distances décamétriques à kilométriques. Le signe de ces anomalies ainsi que leur caractère monopolaire (e.g., Mud Volcano area dans le parc du Yellowstone, Zohdy et al., 1973), dipolaire (e.g., Long Valley en Californie, Anderson et Johnson, 1976) ou multipolaire (e.g., Kestanbol en Turquie, Caglar et Demirörer, 1999; rift d'Asal à Djibouti, Mlynarski et Zlotnicki, 2001) sont très variables. Les phénomènes sources sont l'effet thermoélectrique, des phénomènes de diffusion ionique et la circulation des fluides chauds vers la surface et des fluides froids vers le réservoir de chaleur. L'influence respective des forces motrices (température, gradient de concentration et pression hydraulique) peut varier d'un point à l'autre de la zone géothermique (Corwin et Hoover, 1979).

Morgan et al. (1989) ont calculé que l'anomalie thermique liée à un réservoir à 125 °C était de l'ordre de 125 mV et que l'anomalie de diffusion liée à un différentiel de concentration de 3 ordres de grandeur était de 180 mV, le reste du signal étant dû à la circulation des fluides. La figure 1.13.a montre l'anomalie dipolaire de Cerro Prieto, Mexique. Ce champ, dont le réservoir est à une température d'environ 315 °C, décharge 5 millions de mètres-cubes de fluide par an. L'amplitude crête-à-crête de l'anomalie dipolaire est de 160 mV. Sa largeur est supérieure à 15 km. L'aile positive et la zone centrale sont très faillées (Fitterman et Corwin, 1982). Le coefficient de couplage thermoélectrique apparent qui explique cette anomalie étant trop grand d'un ordre de grandeur, Revil et Pezard (1998) ont développé un modèle qui associe les effets de température et la montée des fluides le long des failles (figure 1.13.b). L'amplitude crête-à-crête prédite, à savoir 148 mV, est en bon agrément avec les observations.

1.2.4 – Phénomènes associés aux séismes

1.2.4.a – Phénomènes précurseurs

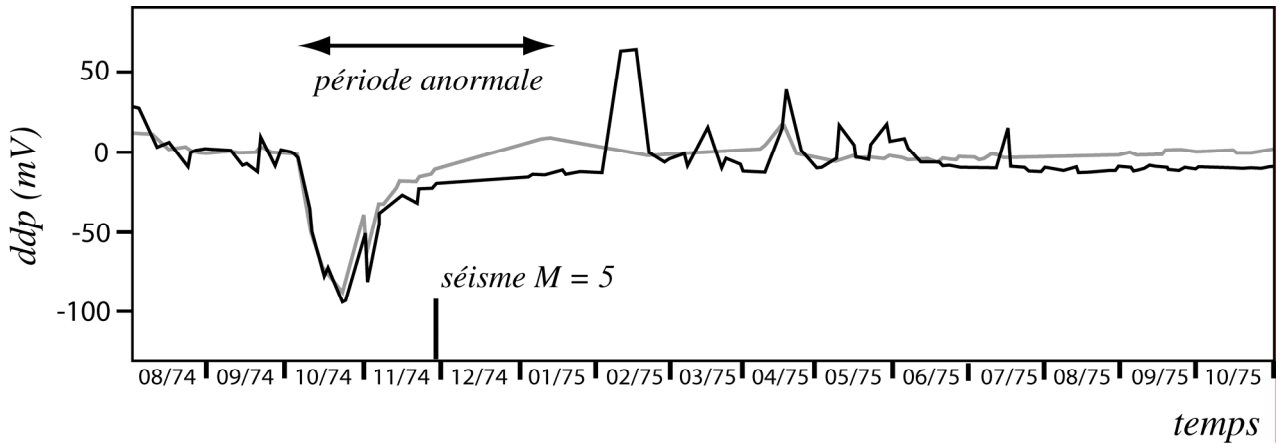


Figure 1.14. Anomalie de PS avant et après le séisme du 28 novembre 1974, Californie. Une chute de potentiel de 90 mV, sur deux dipôles de 635 m enterrés à 100 m, est observée 55 jours avant un séisme de magnitude 5 d'épicentre localisé à 37 km du lieu de mesure. *Données de Corwin et Morrison, 1977.*

Selon la théorie de la dilatance, lorsqu'une faille est réactivée, des fissures s'ouvrent parallèlement à la contrainte tectonique principale, augmentant ainsi la perméabilité et le volume des roches (Nur, 1972; Scholz et al., 1973). La pression de fluide diminuant dans cette zone dilatante, des flux hydriques s'organisent, générant ainsi des signaux électrocinétiques détectables en surface (Fitterman, 1978, 1979, 1981). Le phénomène de dilatance ayant lieu plusieurs jours, voire plusieurs mois avant la rupture, ces variations du potentiel constituent un précurseur possible annonçant l'imminence d'un séisme (Mizutani et al., 1976). Corwin et Morrison (1977) ont ainsi observé en Californie une chute du potentiel de 90 mV sur deux dipôles de 630 m et 640 m de

longueur enterrés à 100 m, 55 jours avant le séisme de magnitude 5 du 28 novembre 1974, dont l'épicentre était situé à 37 kilomètres au nord-ouest du site de mesure (figure 1.14).

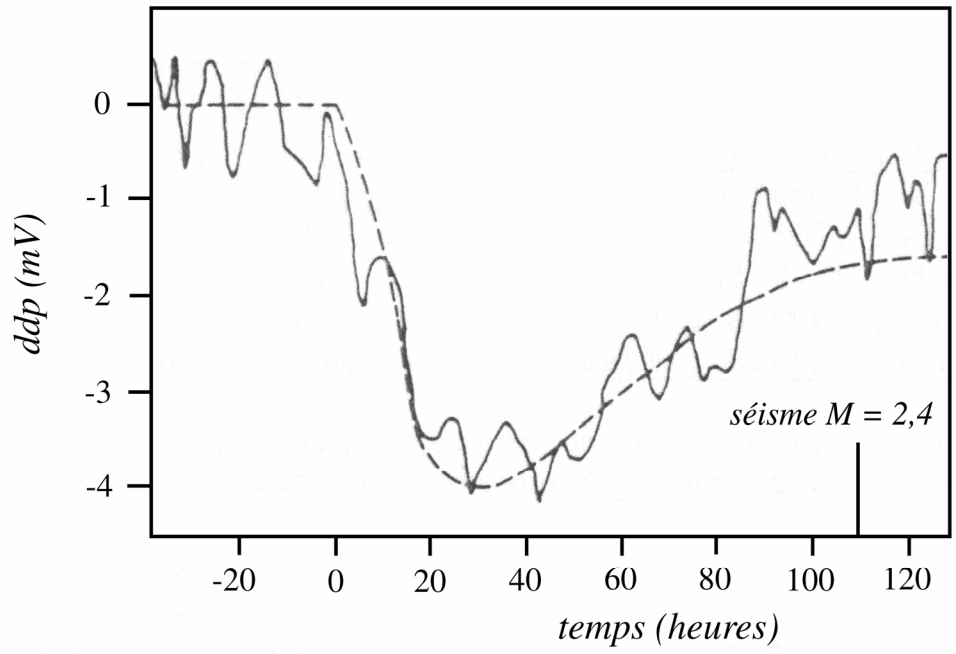


Figure 1.15. Anomalie de PS avant et après le séisme du 19 décembre 1975, Californie. Une chute de potentiel de 4 mV, sur un dipôle de 300 m enterré à 1 m, est observée 110 heures avant un séisme de magnitude 2,4 d'épicentre localisé à 2,5 km du lieu de mesure. *Ligne continue*: mesure; *ligne discontinue*: modélisation (*cf texte*). *D'après Corwin et Morrison, 1977.*

La figure 1.15 montre un autre enregistrement obtenu par Corwin et Morrison (1977) sur un dipôle de 300 m, enterré à 1 m, avant et après le séisme de magnitude 2,4 du 19 décembre 1975, dont l'épicentre était situé sur la faille de San Andreas, à 2,5 km du lieu d'observation. La différence de potentiel commence à chuter 110 heures avant la rupture. La courbe modélisée est obtenue en supposant que l'écoulement vers la zone dilatante est darcien radial, que le diamètre de celle-ci est de 800 m et que la pression y est nulle, que la marche de pression établie au temps initial à la frontière de la zone dilatante est de 0,1 MPa, que la diffusivité hydraulique du milieu est de 5,8 $m^2.s^{-1}$, et que le coefficient de couplage électrocinétique est de –0,13 $mV.cm^{-1}$. Ce modèle relativement simple explique bien la chute de la différence de potentiel sur le dipôle d'observation. Des modèles plus élaborés, comprenant la description du processus de déformation crustale, le calcul des mouvements des fluides et des champs que ceux-ci induisent ont également été proposés, qui prévoient sous certaines conditions des champs mesurables à des distances kilométriques (60 km pour une magnitude de 5, 450 km pour une magnitude de 7; Dobrovolsky et al., 1989).

1.2.4.b – Signaux cosismiques

L'origine et la nature des signaux cosismiques, la possibilité de les enregistrer et leur

interprétation restent à ce jour très discutées (voir par exemple l'introduction de la thèse de Marino, 2002). La figure 1.16 montre des différences de potentiel enregistrées par Takeuchi et al. (1997) à Sendai, Japon, lors de trois séismes de magnitudes supérieures à 7,5 ayant eu lieu en mer, à quelques centaines de kilomètres du lieu d'observation. Les électrodes, enterrées dans un endroit particulièrement non bruité et éloignées de tout corps conducteur, forment un dipôle vertical de 2 m, l'électrode la plus profonde étant à 2,5 m de la surface. Le signal enregistré sur un dipôle vertical de 20 cm étant nul, les auteurs excluent que les signaux puissent résulter de microdéplacements des câbles ou des électrodes. Ils indiquent en outre que les ondes électriques enregistrées, sur lesquelles les ondes P et S sont parfaitement distinctes, semblent être proportionnelles à l'accélération du sol plutôt qu'à sa vitesse.

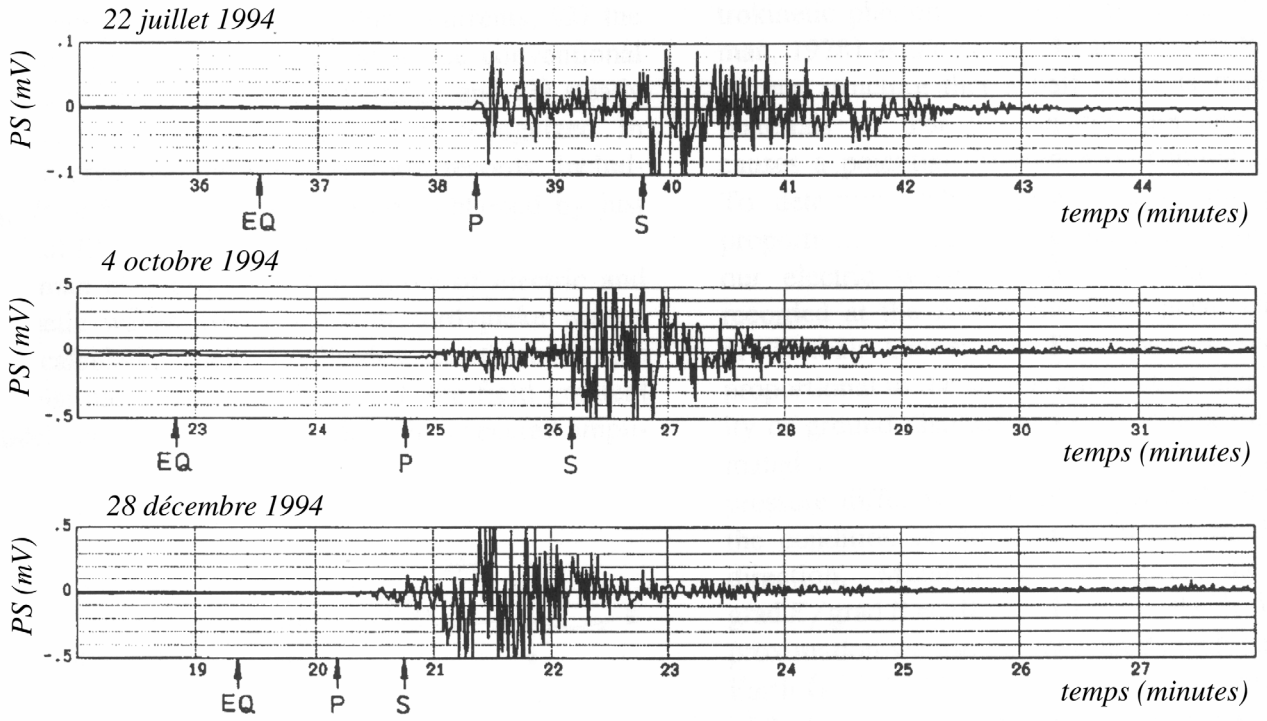


Figure 1.16. Variations de PS cosismiques enregistrées à Sendai, sur un dipôle vertical de 2 m enterré à 3,5 m, pour trois séismes de magnitudes 7,6, 8,1 et 7,5 respectivement ayant eu lieu en mer à plusieurs centaines de kilomètres. Les ondes P et S suivant la rupture (EQ) sont bien visibles. *D'après Takeuchi et al., 1997.*

1.2.5 – Corps conducteurs

Les anomalies négatives engendrées par des corps conducteurs (filons métalliques, veines de graphite) sont de l'ordre de 400 mV (Sato et Mooney, 1960). L'anomalie constatée sur le forage Continental Deep Drilling (KTB), situé à Oberpfalz, en Bavière, est particulièrement parlante. Ce forage traverse un milieu très conducteur faillé par des plans inclinés cisaillants, auxquels sont associés des dépôts de graphite et de sulfites. Bigalke et Grabner (1997) ont mesuré en surface une

double anomalie, dont les pics atteignent –600 mV (figure 1.17.a). D'autre part, le potentiel dans le forage principal montre une tendance générale allant des potentiels négatifs vers les potentiels positifs (Figure 1.17.b). L'inversion de ces données tridimensionnelles a permis à Bigalke et Grabner de montrer que deux conducteurs de graphite de longueur kilométrique sont à l'origine de la double anomalie (figure 1.17.c), et que l'épaisseur de la zone superficielle réductrice est d'environ 200 m. A partir de mesures en laboratoire, les processus géochimiques les plus vraisemblables sont une réduction de l'oxygène à la cathode et une oxydation de fer II à l'anode.

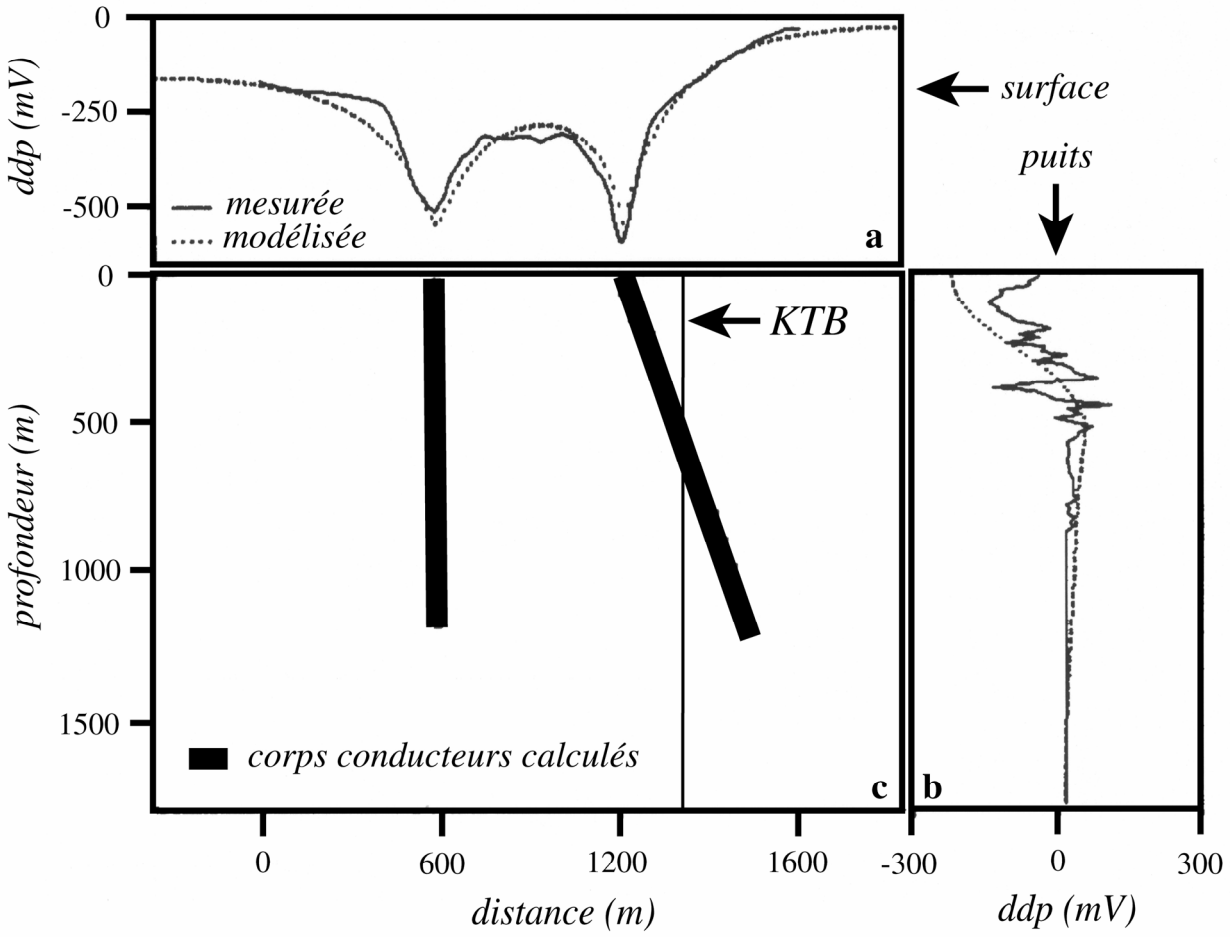


Figure 1.17. Anomalie de PS du forage KTB, Allemagne. a: l'anomalie de PS en surface présente deux pics négatifs de plusieurs centaines de mV; **b**: l'anomalie dans le puits est d'abord négative puis change de polarité; **c**: l'inversion des données selon un modèle de géobatterie permet de déterminer la localisation et le géométrie des corps conducteurs graphitiques à l'origine des anomalies. *D'après Bigalke et Grabner, 1997.*

1.2.6 – Autres observations

Le champ d'application de la méthode du potentiel spontané est très vaste et ne se limite pas aux quelques exemples présentés ci-dessus. On peut entre autres citer l'étude des signaux électriques observés dans une carrière souterraine de calcaire grossier non saturé située dans la

région parisienne, dont les variations sont parfaitement corrélées aux variations de la pression atmosphérique (e.g., Morat et Le Mouël, 1992; Adler et al., 1997; Gensane, 2001); ou encore les études des écoulements en milieu non saturé et dans la zone vadose (e.g., Ernston et Scherer, 1986; Lachassagne et Aubert, 1989; Thony et al., 1997; Doussan et al., 2002; Perrier et Morat, 2000; Darnet et Marquis, 2004).

On doit également noter qu'un grand nombre d'algorithmes d'inversion ont été développés ces dernières années afin de retrouver les propriétés des sources générant les différents types d'observations présentées ci-dessus (e.g., Fournier, 1989; Birch, 1993, 1998; Patella, 1997ab; Lapenna et al., 2000; Gibert et Pessel, 2001; Sailhac et Marquis, 2001; Revil et al., 2001, 2003; Darnet et al., 2003; Saracco et al., 2004).

*

Les domaines d'application de la mesure de potentiel spontané en géophysique sont donc relativement variés. Cependant, un des problèmes majeurs reste l'occurrence simultanée de différentes sources (notamment électrocinétique, électrothermique et d'oxydoréduction), dont les contributions respectives demeurent relativement difficiles à quantifier.

* * *

1.3 – ETUDES DE LABORATOIRE

La caractérisation des propriétés de couplage des matériaux naturels en laboratoire est donc primordiale pour l'interprétation des mesures de terrain et pour la validation des modèles. Un certain nombre d'études de laboratoire ont donc été menées pour quantifier la valeur des coefficients de couplage, et en particulier le coefficient électrocinétique, ainsi que sa dépendance vis-à-vis de paramètres physiques comme la perméabilité hydraulique du milieu ou la saturation partielle, de paramètres chimiques comme la conductivité électrique du fluide ou le pH, ou de paramètres externes comme la température ou la contrainte appliquée.

On distingue plusieurs types d'étude. Les premières sont effectuées sur des matériaux granulaires, synthétiques comme des billes de silice (e.g., Bull et Gortner, 1932; Schriever et Bleil, 1957), naturels non consolidés comme les sables (Ahmad, 1964; Ogilvy et al., 1969; Koudina-Quisel, 2001), ou des roches broyées (e.g., Ishido et Mizutani, 1981; Morgan et al., 1989; Lorne et al., 1999a; Jouniaux et al., 2000ab; Perrier et Froidefond, 2003). Les secondes sont menées sur des échantillons cylindriques de roches (e.g., Jouniaux et al., 1994; Jouniaux et Pozzi, 1995ab, 1997;

Lorne et al., 1999b; Bernabé et al., 2003). Ces matériaux sont placés dans une cellule d'échelle centimétrique au bord de laquelle sont disposées les électrodes de mesure, et qui est connectée à un dispositif permettant de générer des écoulements (e.g., Fuerstenau, 1956; Ogilvy et al., 1969; Ishido et Mizutani, 1981; Morgan et al., 1989; Sprunt et al., 1994; Jouniaux et Pozzi, 1995b; Lorne et al., 1999ab; Jouniaux et al., 2000b; Revil et al., 2002a). Les troisièmes sont effectuées sur des colonnes verticales métriques emplies de matériaux broyés; elles sont surtout utilisées pour étudier les effets de la saturation partielle et de la convection hydrothermale (Antraygues et Aubert, 1993; Guichet et al., 2003). Enfin, les quatrièmes, auxquelles cette thèse se rattache, sont menées sur des cuves décimétriques à métriques remplies de matériau granulaire, ce qui permet de simuler des conditions naturelles idéalisées et de générer des écoulements à une, deux ou trois dimensions (Ahmad, 1964 (voir annexe II); Suski et al., 2004). Ci-après sont présentés quelques résultats de laboratoire. Compte tenu de leur importance pour ce travail, nous insistons particulièrement sur les mesures effectuées sur de la silice granulaire ou sur du sable naturel siliceux, avec des solutions de chlorure de sodium, et sur l'effet de la taille de grain, de la conductivité électrique de l'électrolyte et du pH.

1.3.1 – Effet de la taille de grain

Compte tenu des phénomènes de conduction dans la double couche, la valeur absolue du coefficient de couplage devrait diminuer avec la taille des pores (voir section 1.1.1). Plusieurs études ont donc été menées pour étudier la relation entre couplage et taille de grain ou perméabilité, ces deux paramètres étant liés à la taille des pores.

Une des premières études électrocinétiques sur billes de verre a été effectuée par Bull et Gortner (1932), avec une solution de chlorure de sodium à 2.10^{-4} mol.L^{-1} (2,5 mS.m^{-1}). Le couplage augmente en valeur absolue lorsque le diamètre des billes passe de 4,6 µm à 214 µm, atteignant ensuite un plateau de –2,2 mV.cm^{-1}. L'étude de Schriever et Bleil (1957) sur des billes de silice homogènes de diamètres 150, 175 et 300 microns met également en évidence une forte augmentation de la valeur absolue du coefficient de couplage avec le diamètre, et ce pour des solutions de NaCl (figure 1.18), de NaI, de Na_2SO_4, de $MgSO_4$ et de $MgCl_2$ à différentes concentrations. Il faut noter que ces valeurs des coefficients de couplage mesurées sur les matériaux synthétiques sont extrêmement élevées par rapport aux valeurs relevées sur des matériaux naturels (Morgan et al., 1989).

Sur le sable de la rivière Moskva, trié en distributions homogènes de diamètres moyens 125 à 1400 microns (perméabilités de 20,2 à 1530 D), Ogilvy et al. (1969) constatent une augmentation de la valeur absolue du couplage entre 100–160 microns (–0,53 mV.cm^{-1} pour une solution de NaCl à 10^{-3} mol.L^{-1}) et 250–315 microns (–0,80 mV.cm^{-1}). Ensuite, la valeur absolue du couplage

diminue pour les diamètres supérieurs (–0,47 mV.cm^{-1} pour la distribution 1–2 mm). Ce comportement s'observe sur des solutions de NaCl (voir figure 1.22), de $MgSO_4$ et de $Al_2(SO_4)_3$, à des concentrations comprises entre 10^{-6} à 10^{-2} mol.L^{-1}.

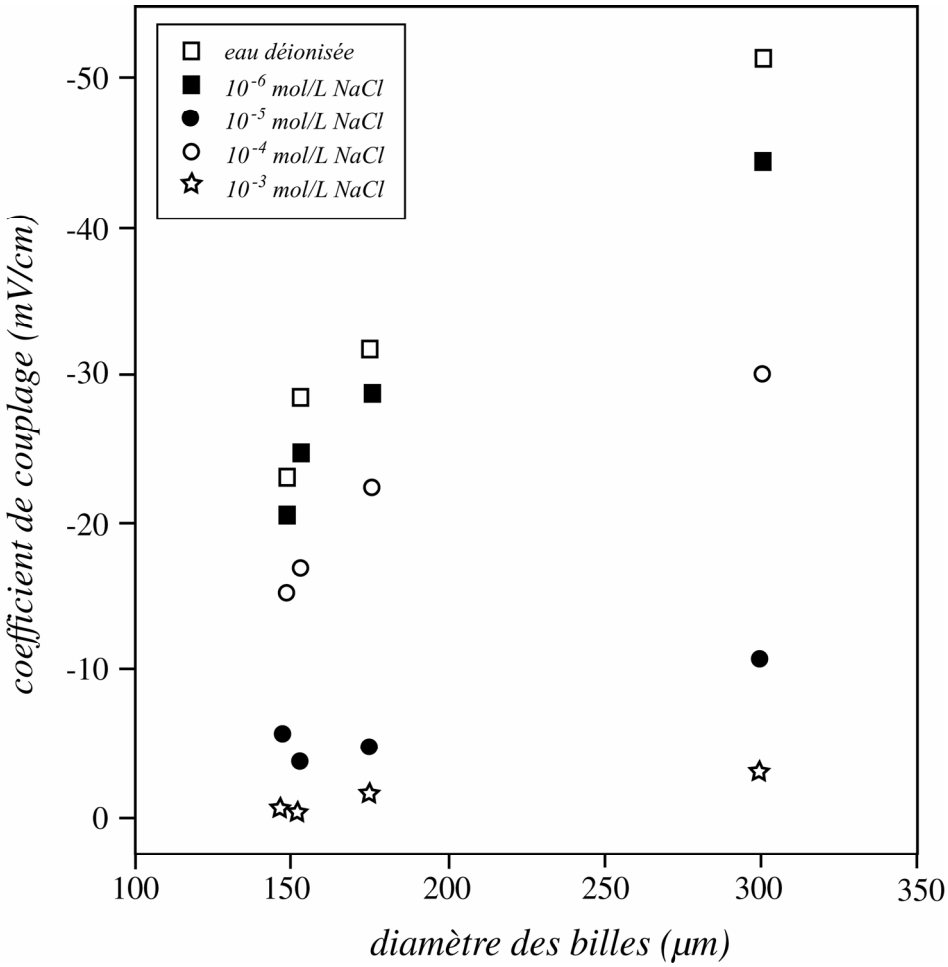


Figure 1.18. Coefficient de couplage électrocinétique de billes de silice, en fonction de leur diamètre, pour de l'eau déionisée et différentes solutions de chlorure de sodium. A salinité donnée, le couplage augmente en valeur absolue avec le diamètre des grains. *Données de Schriever et Bleil, 1957*.

Ahmad (1964), sur du sable de St-Peter (contenant 1% de magnétite, pyrite et autres) et pour une solution de NaCl à 41,7 mS.m^{-1} (3,3.10^{-3} mol.L^{-1}) mesure un couplage de –0,063 mV.cm^{-1} pour des diamètres compris entre 125 et 177 microns (perméabilité 25 D), de –0,057 mV.cm^{-1} pour 350 à 420 microns (121 D), et de –0,051 mV.cm^{-1} pour 590 à 840 microns (333 D), soit une diminution en loi puissance de la valeur absolue du couplage avec la perméabilité.

Sur du grès de Fontainebleau broyé contenant 99 % de quartz et avec des solutions de chlorure de potassium, Lorne et al. (1999a) observent une augmentation en valeur absolue du couplage dans la gamme de perméabilité 0,05 à 50 D, puis une chute brutale pour les perméabilités supérieures (i.e., pour les tailles de grain comprises entre 100 et 315 µm; figure 1.19.a). Après correction des effets de conductivité de la double couche, l'augmentation dans la gamme 0,05–50D est transformée en plateau à environ –45 mV (figure 1.19.b).

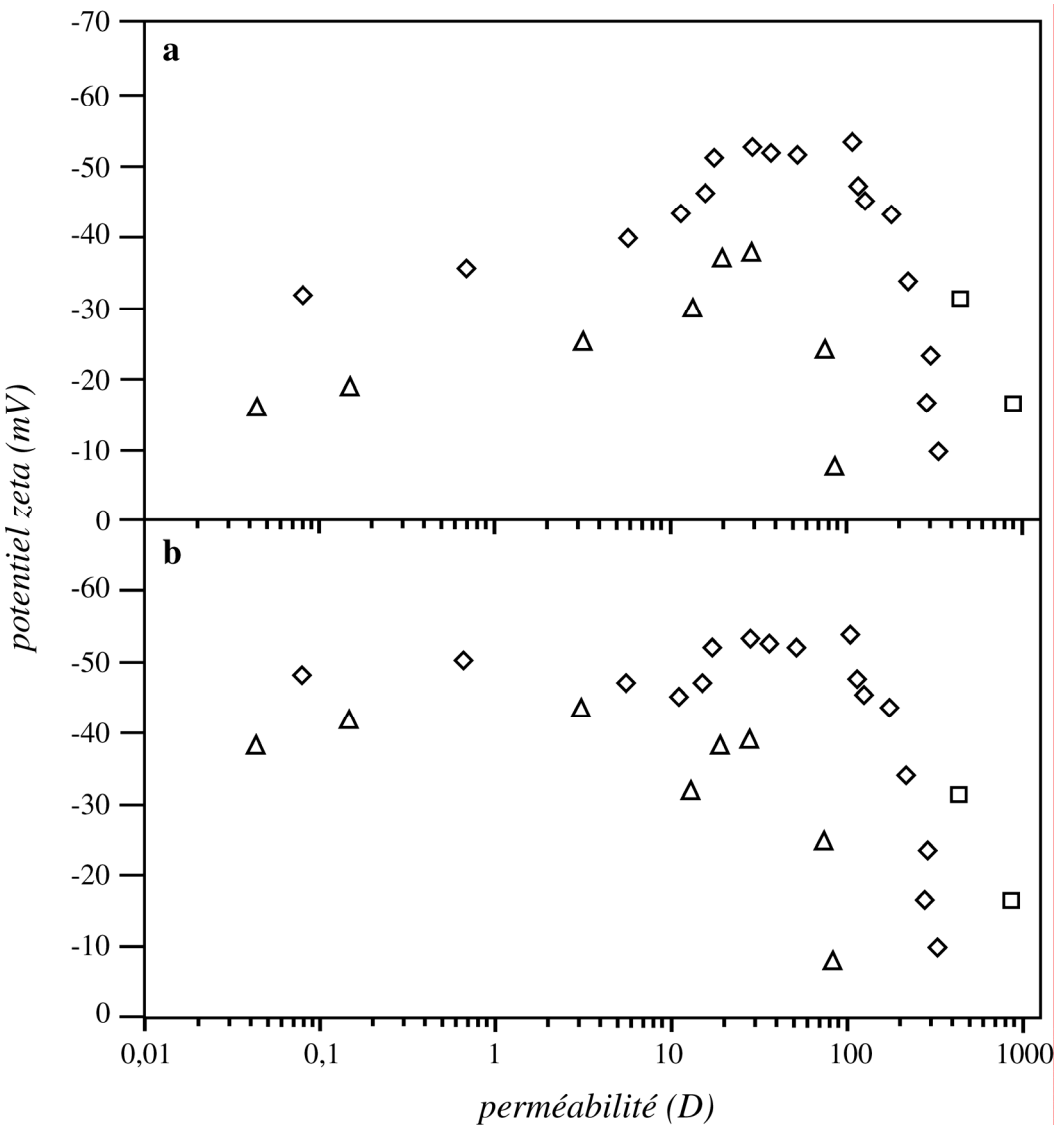


Figure 1.19. Potentiel ζ du grès de Fontainebleau broyé, en fonction de la perméabilité (échantillons broyés, ◇ solution de KCl à 2,5 mS.m^{-1} et pH = 7, △ solution de KCl à 1 mS.m^{-1} et pH = 5,7). **a**: données non corrigées des effets de conduction dans la double couche; **b**: données corrigées. *D'après Lorne et al., 1999a*.

Jouniaux et Pozzi (1995ab) ont étudié des échantillons non broyés de grès de Fontainebleau sans argile, à grains de taille uniforme comprise entre 100 et 300 µm, et de perméabilité comprise entre 0,15 mD (taille de pore 5–15 µm, porosité 4,3 %) et 1,2 D (30–50 µm, porosité 20 %). Pour de l'eau distillée de conductivité 1 mS.m^{-1} et un pH de 5, le coefficient de couplage électrocinétique passe de –0,01 mV.cm^{-1} à –6,5 mV.cm^{-1} (figure 1.20). La dépendance observée est cette fois-ci du type loi en puissance. La pente de cette loi diminue lorsque la conductivité augmente, ce qui confirme que la source principale de cette dépendance est un effet de la conduction dans la double couche. Le couplage et la perméabilité deviennent indépendants lorsque la conductivité est supérieure à 1 S.m^{-1}, ce qui est une limite largement supérieure à la conductivité des eaux naturelles, généralement située aux alentours de 10 mS.m^{-1}. Cette observation corrobore les résultats de Sprunt et al. (1994), selon lesquels il n'existe pas de dépendance sur des calcaires

saturés en saumure à 1,8 $S.m^{-1}$.

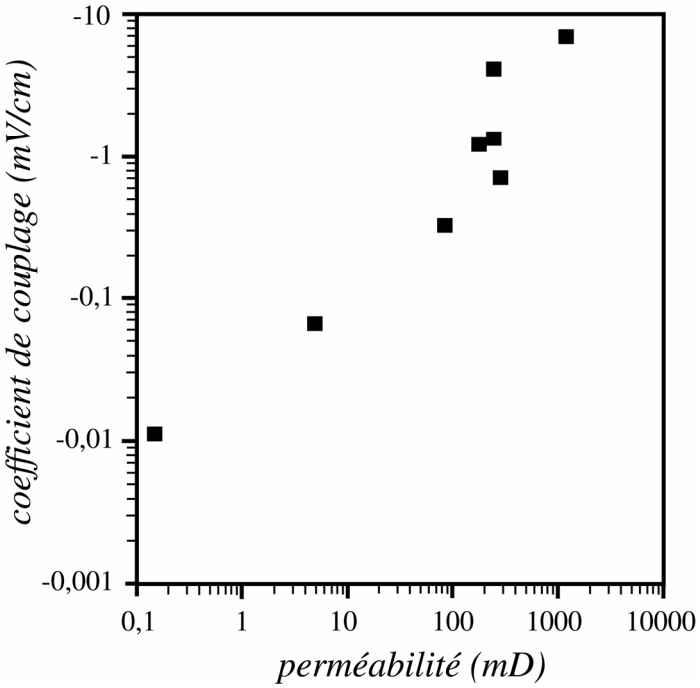


Figure 1.20. Coefficient de couplage électrocinétique du grès non broyés de Fontainebleau entier, en fonction de la perméabilité (échantillons entiers, eau distillée à 1 $mS.m^{-1}$ et pH = 5). *D'après Jouniaux et Pozzi, 1995a*.

Il semble donc que pour les matériaux naturels non consolidés, la valeur absolue du couplage électrocinétique augmente avec la taille de grain (ou de façon équivalente avec la perméabilité), puis, passée une certaine valeur seuil (aux alentours de 200–300 µm, ou pour des perméabilités de plusieurs dizaines de darcys), la dépendance s'inverse. Cet effet est d'autant plus fort que la solution saturante est résistive.

1.3.2 – Effet de la conductivité de l'électrolyte

L'effet de la concentration de l'électrolyte (ou, de façon équivalente, de sa conductivité) a été beaucoup étudié. L'observation générale est une décroissance de la valeur absolue du couplage avec la concentration (voir section 1.1.1), quelles que soient la solution et la roche (e.g., Morgan et al., 1989). La figure 1.21 montre les résultats obtenus par Schriever et Bleil (1957) sur des sphères de silice de granulométrie homogène pour différentes concentrations en NaCl. La décroissance avec la conductivité est bien vérifiée. La valeur absolue du couplage est extrêmement élevée (plusieurs dizaines de millivolts) pour les concentrations inférieures à 10^{-4} $mol.L^{-1}$ (conductivités inférieures à 1,3 $mS.m^{-1}$). Les courbes obtenues par Ogilvy et al. (1969, figure 1.22) sur du sable de la rivière Moskva, trié en distributions homogènes, sont de forme semblable, mais environ quatre fois moins fortes en amplitude.

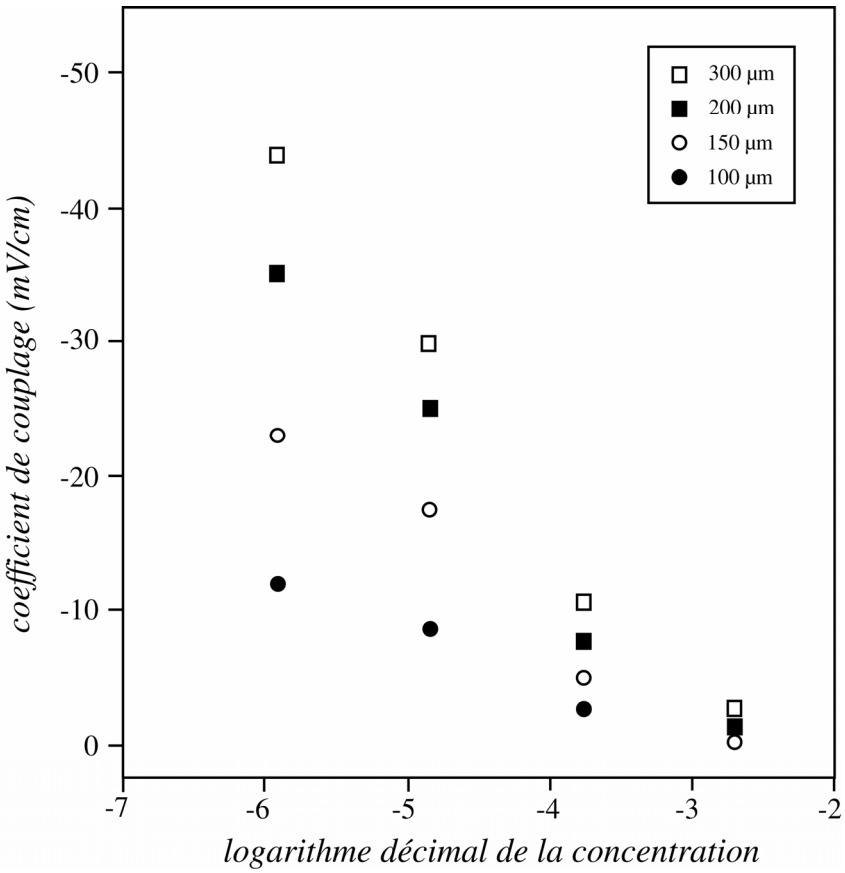


Figure 1.21. Coefficient de couplage électrocinétique de billes de silice, en fonction de la concentration en NaCl, pour différentes tailles de grain. A diamètre donné, le couplage diminue en valeur absolue lorsque la salinité augmente. *Données de Schriever et Bleil, 1957*.

Ahmad (1964) a obtenu sur du sable de St-Peter (contenant 1% de magnétite, pyrite et autres) de granulométrie 590–840 microns (perméabilité 333 D) une évolution linéaire du couplage électrocinétique avec le logarithme décimal de la concentration dans l'intervalle 3.10^{-5} à 3.10^{-3} mol.L^{-1}. La relation obtenue en conductivité est $L^* = 1,076.\log_{10}\sigma_f + 1,435$ (soit –1,79 mV.cm^{-1} à 1 mS.m^{-1}, –0,71 mV.cm^{-1} à 10 mS.m^{-1} et –0,37 mV.cm^{-1} à 100 mS.m^{-1}). Il faut noter que ces couplages, relativement élevés, ont été obtenus à partir de mesures électrocinétiques en cuve (voir annexe II).

Lorne et al. (1999a) ont mesuré l'effet de la conductivité du fluide sur le potentiel ζ avec une solution de KCl à pH 5,7 sur du grès de Fontainebleau broyé (constitué à 99 % de quartz). Le potentiel ζ passe de –50 mV à 0,1 mS.m^{-1} à –20 mV à 50 mS.m^{-1}, évoluant de façon quasi linéaire avec le logarithme de la conductivité dans l'intervalle 0,5 à 25 mS.m^{-1} (figure 1.23). Le comportement au NaCl est globalement identique. Sur des échantillons non broyés de grès de Fontainebleau, Jouniaux et Pozzi (1995ab) observent également cette dépendance linéaire dans l'intervalle 10^{-4}–10^{-1} mol.L^{-1}.

Les observations générales sont donc une croissance quasi linéaire de la valeur absolue du couplage électrocinétique avec le logarithme de la résistivité électrique de l'électrolyte.

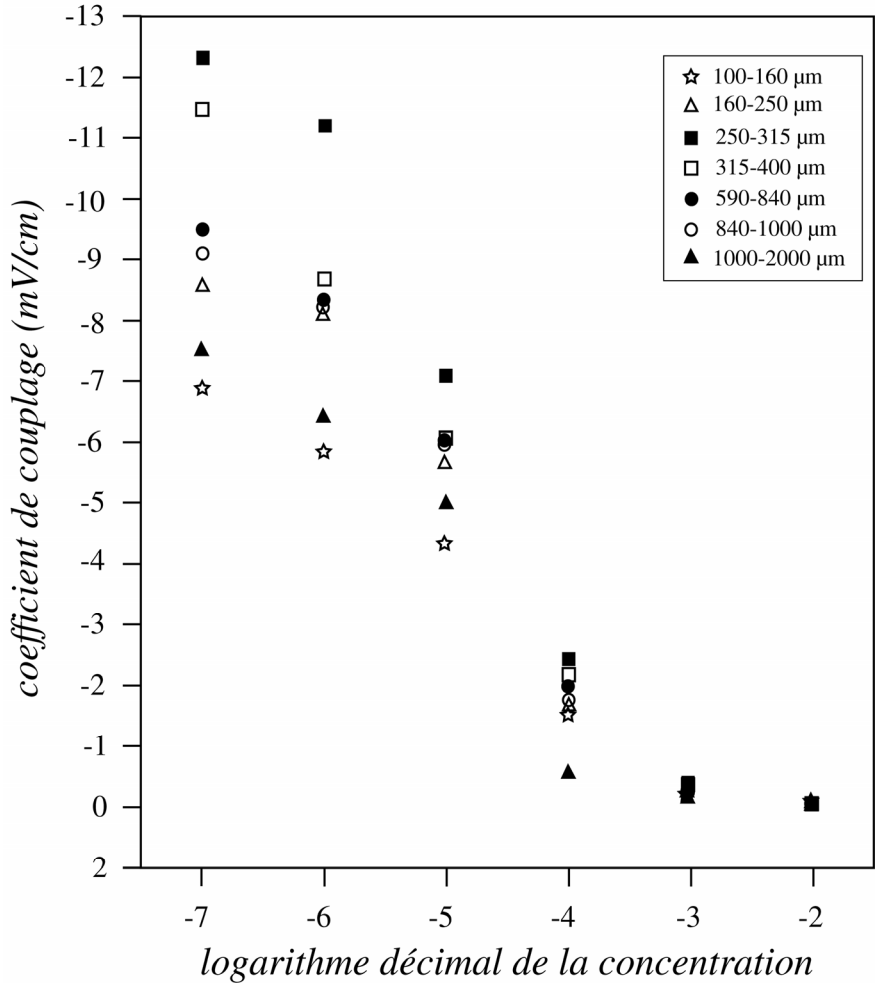


Figure 1.22. Coefficient de couplage électrocinétique du sable de Moskva, en fonction de la concentration en NaCl, pour différentes tailles de grain. *Données de Ogilvy et al., 1969.*

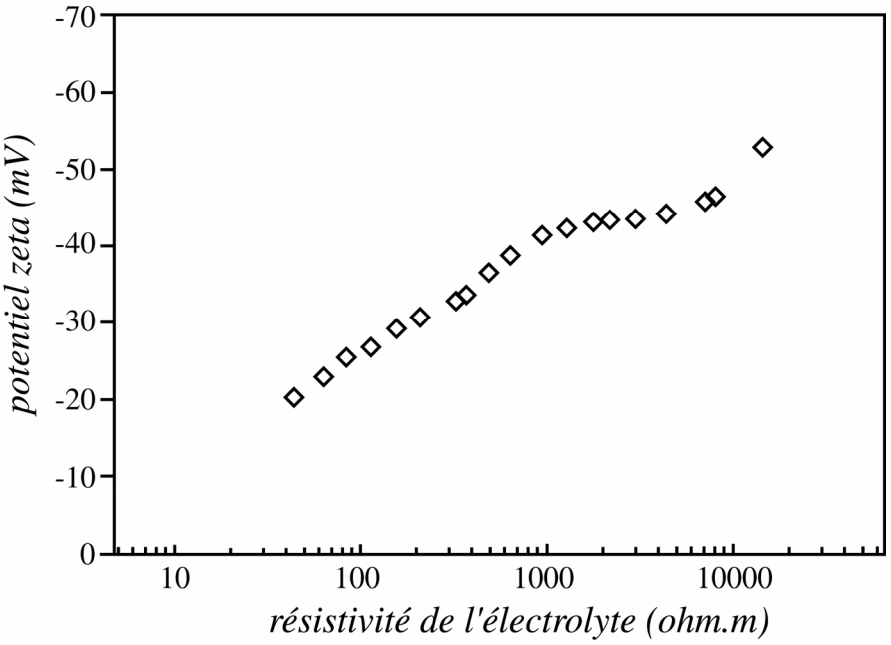


Figure 1.23. Potentiel ζ du grès de Fontainebleau broyé à 150 µm, en fonction de la résistivité de l'électrolyte (solutions de KCl à pH = 5,7). *D'après Lorne et al., 1999a.*

1.3.3 – Effet du pH

La nature des sites de surface, et donc la charge de surface des grains, et les réactions entre sites de surface et ions de l'électrolyte dépendent du pH (e.g., Dove et Rimstidt, 1994; Sjöberg, 1996). La valeur du coefficient de couplage électrocinétique est donc fortement liée au pH de la solution.

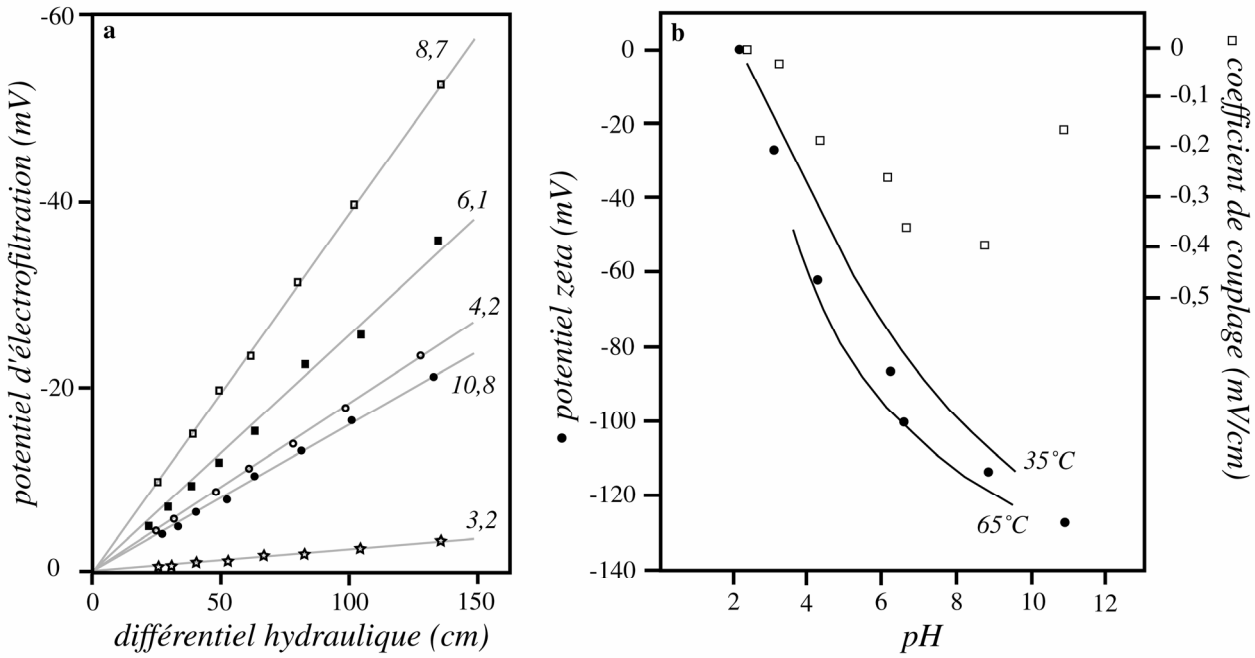


Figure 1.24. Propriétés électrocinétiques de quartz broyé, en fonction du pH. a: à pH donné, la relation entre le potentiel d'électrofiltration et le différentiel hydraulique appliqué obéit à la loi de Helmholtz-Smoluchowski. **b**: le coefficient de couplage électrocinétique et le potentiel ζ déduits diminuent avec le pH. Etude sur échantillons de quartz broyé (225–600 µm) et avec une solution de KNO_3 à 10^{-3} mol.L^{-1}, à 45 °C. *Lignes continues* (**b**): données de *Somasundaran et Kulkarni, 1973*. *D'après Ishido et Mizutani, 1981*. *NB*: la remonté observée du couplage vers pH = 12 est contestée par *Guichet (2002)*.

Ishido et Mizutani (1981) ont étudié l'influence du pH sur des échantillons de roches broyés, avec une solution de KNO_3 à 10^{-3} mol.L^{-1}. La figure 1.24 montre leurs observations sur du quartz, à 45°C. Le coefficient de couplage augmente en valeur absolue pour un pH compris entre 3,2 ($L^* = -3$ mV.cm^{-1}) et 8,7 ($L^* = -38$ mV.cm^{-1}), puis diminue lorsque la solution devient de plus en plus basique. Le point de charge nulle (pH pour lequel le potentiel ζ est égal à zéro) est situé à pH = 2. Le potentiel ζ diminue continûment lorsque le pH augmente, avec cependant une dépendance moindre pour les pH supérieurs à 8 (–90 mV à pH = 7, –130 mV à pH = 12). Les autres roches étudiées (feldspaths, granite, andésite, gabbro et dunite) présentent grosso modo le même comportement, le point de charge nulle variant entre 1 (orthoclase) et 4,5 (anorthite). Néanmoins, la forme de la décroissance du potentiel ζ est différente: par exemple, pour le gabbro et la

granodiorite, le potentiel ζ stabilise pour les pH supérieurs à 6. Guichet (2002) conteste la diminution du couplage observé par Ishido et Mizutani à pH = 10,8. Leur observation serait faussée par l'effet de l'hydroxyde de potassium ajouté dans la solution de nitrate de potassium pour ajuster le pH. La conductivité électrique de la solution étant alors le double de la conductivité à pH = 8,7, la mesure du couplage s'est retrouvée biaisée – ce qui n'est pas le cas pour les pH inférieurs, l'acide nitrique utilisé ne modifiant pas la concentration en potassium.

Morgan et al. (1989) ont étudié l'effet du pH sur du granite de Westerly broyé pour différentes solutions à 10^{-3} mol.L^{-1}. La réponse dépend de la nature de l'électrolyte. Par exemple, pour le chlorure de sodium (pH étudié entre 5 et 9), le potentiel ζ est quasi-stable (aux alentours de –65 mV); pour le Na_2S il diminue continûment; pour le KCl, il diminue entre pH = 5 et pH = 7 (–60 à 66 mV) puis augmente (–60 mV à pH = 11).

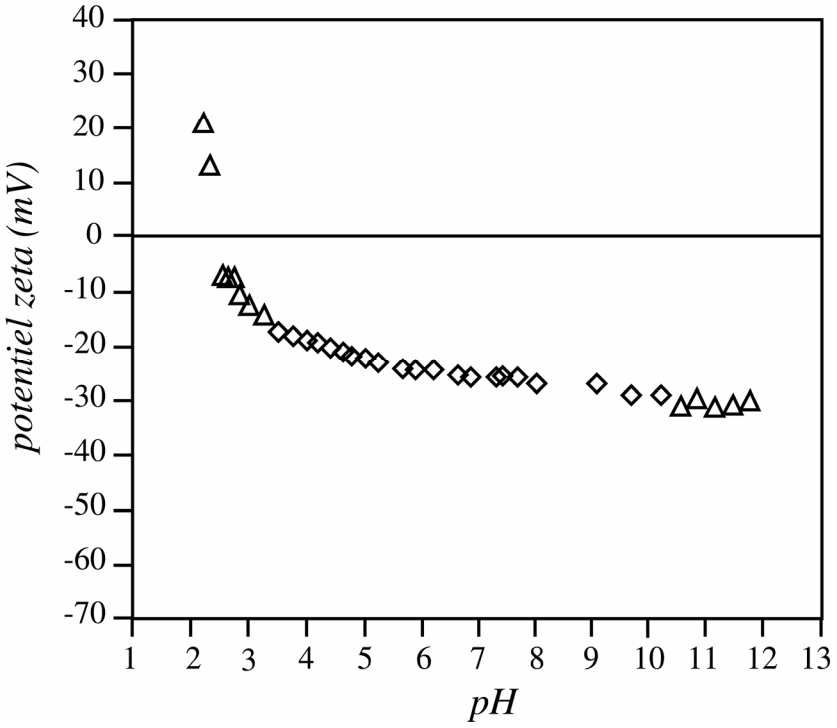


Figure 1.25. Potentiel ζ du grès de Fontainebleau broyé à 150 µm, en fonction du pH (solution de NaCl à 10 mS.m^{-1}). *D'après Lorne et al., 1999a*.

Lorne et al. (1999a) ont étudié l'effet du pH sur du grès de Fontainebleau broyé et trié en distributions homogènes. La figure 1.25 montre leur résultat pour une solution de chlorure de sodium à 10 mS.m^{-1} (8.10^{-4} mol.L^{-1}) et une taille de grain de 150 µm. Le potentiel ζ diminue fortement avec le pH dans le domaine acide, puis stabilise dans le domaine basique. Le point de charge nulle est à 2,5.

D'après tous ces résultats, si l'on considère le quartz, le coefficient de couplage électrocinétique diminue en valeur absolue (toutes choses étant égales par ailleurs) lorsque le milieu

devient acide, allant jusqu'à changer de signe pour un pH inférieur à 2 ou 2,5. En milieu basique, il semble que son comportement soit plutôt une tendance à la stabilisation.

1.3.4 – Effet de la température

L'effet de la température est une donnée primordiale pour la compréhension des phénomènes sur les volcans et les champs géothermiques. Morgan et al. (1989), sur le granite de Westerly broyé à pH = 5 et pour une solution de NaCl, constatent une légère diminution du couplage en valeur absolue sur l'intervalle de température compris entre 10 à 80 °C (de –0,022 $mV.cm^{-1}$ à –0,017 $mV.cm^{-1}$), mais reconnaissent que l'équilibre thermique n'était pas forcément atteint. Sur la gamme 20 à 80 °C, Ishido et Mizutani (1981) observent quant à eux une augmentation de la valeur absolue du couplage, d'environ de 5.10^{-3} $mV.cm^{-1}$ par degré celsius pour le quartz avec une solution à 10^{-3} $mol.L^{-1}$ de KNO_3 à un pH de 6,1 – les mesures étant effectuées plusieurs heures après le changement de température, le couplage évoluant dans le temps pour une température donnée à cause du rééquilibrage thermique des charges à l'interface roche / fluide. Ce type de mesure est donc extrêmement difficile à effectuer. Une bonne revue des mesures expérimentales concernant l'effet de la température est donnée par Reppert (2000).

1.3.5 – Effet de la saturation partielle

La saturation partielle est également un paramètre important en volcanologie, les fluides hydrothermaux étant souvent chargés en gaz. La présence de bulles de gaz a deux effets: d'une part, étant isolantes, elles diminuent le volume effectif des pores, et d'autre part elles présentent un déficit de charges électriques sur leur surface extérieure et donc un potentiel de surface négatif (Revil et al., 1999).

Morgan et al. (1981) ont observé sur le granite de Westerly broyé que l'introduction de bulles d'air lors des mesures du couplage électrocinétique augmentait de 50 % la valeur du potentiel d'électrofiltration.

Lors d'expériences sur colonne avec du sable siliceux ou des scories basaltiques, Antraygues et Aubert (1993) ont constaté une anomalie positive dans le sens du flux de vapeur d'eau, ces anomalies étant fonction de la vitesse d'écoulement de la vapeur et de la perméabilité du milieu, sans pouvoir cependant discriminer les influences respectives de la température ou de la saturation.

Guichet et al. (2003) ont mené des expériences sur une colonne de sable afin de quantifier l'effet de la saturation en vapeur d'eau, à l'aide de différents gaz (argon, azote et dioxyde de carbone). Le coefficient de couplage électrocinétique mesuré est ou constant (azote) ou divisé par

un facteur 3 (argon) lorsque la saturation en eau passe de 100 % à 40 % – alors que la conductivité électrique du sable est diminuée d'un facteur 5. Aucun effet électrocinétique n'est observé pour une saturation en eau inférieure à 40 %. La conclusion de Guichet et al. (2003) est que le coefficient de couplage électrocinétique n'augmente pas avec la diminution de la saturation en eau.

Enfin, les études de Sprunt et al. (1994) sur les écoulements de saumure dans des calcaires ont montré l'importance de la saturation pour les applications pétrolières, le potentiel d'électrofiltration étant plus important lorsque la saumure est chargée en gaz ou en hydrocarbures liquides.

1.3.6 – Mesures sous contraintes

La connaissance de l'évolution du potentiel électrocinétique lorsque la roche est soumise à des contraintes est fondamentale pour la compréhension des phénomènes électriques associés aux séismes. Jouniaux et Pozzi (1995b) ont mesuré le coefficient de couplage sur des échantillons de grès de Fontainebleau soumis à une contrainte triaxiale. Pour un écoulement de solution de NaCl dans la direction de la contrainte principale, le couplage augmente en valeur absolue à partir de l'apparition de la zone de microfissuration, et devient nul lors de la rupture. Cette augmentation est due à l'augmentation de la valeur absolue du potentiel ζ dans la zone dilatante, où se créent de nouvelles fissures. Lorne et al. (1999b) ont effectué des mesures lors d'expériences de compaction, de compression uniaxiale et de rupture, sur du grès de Fontainebleau et sur de la quartzite de Villejust. Le potentiel électrocinétique diminue en valeur absolue lors de la compaction et de la compression uniaxiale. La dépendance apparente du couplage électrocinétique avec la perméabilité est expliquée par une différence d'évolution entre la connectivité électrique et la connectivité hydraulique. Lors des expériences de rupture, le coefficient de couplage augmente en valeur absolue d'environ 30 à 50 % pendant la période de microfissuration dilatante, de façon similaire aux observations de Jouniaux et Pozzi (1995b).

1.3.7 – Autres mesures

D'autres expériences plus spécialisées ont également été menées. Par exemple, Reppert et Morgan (2001) et Reppert et al. (2001) ont mesuré pour la première fois le comportement fréquentiel du coefficient de couplage électrocinétique sur un capillaire et des filtres poreux de verre. Jouniaux et Pozzi (1997) ont observé lors d'expériences d'électrocinétisme sur du grès de Fontainebleau à des vitesses de Darcy faibles (de l'ordre de la dizaine de centimètres par heure) des pulses sur le signal électrique, de fréquence comprise entre 0,1 et 0,5 Hz, lorsque le fluide injecté

est moins conducteur que la solution saturant initialement le milieu. Ces signaux, d'origine électrochimique, pourraient être liés aux signaux de même fréquence parfois observés avant les séismes. Bernabé et al. (2003) ont mesuré à différentes températures (de 25 à 225 °C) le potentiel aux bornes d'échantillons faits de billes de verre fritté compactées, à l'équilibre chimique avec le fluide de pore, lors d'injection d'eau pure par pulse de pression. Aux températures inférieures à 70°C, le signal est purement électrocinétique; aux températures supérieures à 100°C, les phénomènes d'électrodispersion (séparation des charges au niveau du front de concentration par dispersion de Taylor) et d'électrodiffusion semblent prédominer. Enfin, Timm et Möller (2001) ont étudié le potentiel électrique entre deux solutions, l'une oxydante et l'autre réductrice, mises en contact par un échantillon de roche. Le potentiel total mesuré entre les deux solutions est la somme du potentiel de jonction fluide et du potentiel redox, à des variations de l'ordre de 5 mV près, résultant sans doute d'interactions chimiques entre la roche et les fluides.

* * *

REFERENCES LIEES AU CHAPITRE 1

ADLER P. M., THOVERT J.-F., JACQUIN C., MORAT P. et LE MOUEL J.-L., 1997. Electric signals induced by the atmospheric pressure variations in unsaturated media. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 324, 711-718.

ADLER P. M., LE MOUEL J.-L. et ZLOTNICKI J., 1999. Electrokinetic and magnetic fields generated by flow through a fractured zone: a sensitivity study for La Fournaise volcano. *Geophysical Research Letters*, 26 (6), 795-798.

ADLER P. M., 2001. Macroscopic electroosmotic coupling coefficient in random porous media. *Mathematical Geology*, 33 (1), 63-93.

AHMAD M. U., 1964. A laboratory study of streaming potentials. *Geophysical Prospecting*, 12, 49-64.

ANDERSON L. A. et JOHNSON G. R., 1976. Application of the selp-potential method to geothermal exploration in Long Valley, California. *Journal of Geophysical Research*, 81 (B8), 1527-1532.

ANTRAYGUES P. et AUBERT M., 1993. Self potential generated by two-phase flow in a porous medium: experimental study and volcanological applications. *Journal of Geophysical Research*, 98 (B12), 22273-22281.

BERNABE Y., MOK U., MAINEULT A. et EVANS B., 2003. Laboratory measurements of electrical potential in rock during high-temperature water flow and chemical reaction. *Geothermics*, 32, 297-310.

BERNARD P., 1992. Plausibility of long distance electrotelluric precursors to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 97 (B12), 17531-17546.

BIGALKE J. et GRABNER E. W., 1997. The geobattery model: a contribution to large scale electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 42 (23-24), 3443-3452.

BIRCH F. S., 1993. Testing Fournier's method for finding water table from self-potential. *Ground Water*, 31, 50-56.

BIRCH F. S., 1998. Imaging the water table by filtering self-potential. *Ground Water*, 36, 779-782.

BREUKELEN B. M. VAN, ROLING W. F. M., GROEN J., GRIFFIOEN J. et VAN VERSEVELD H. W., 2003. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65, 245-268.

BRIGGS D. R., 1928. The determination of the zeta-potential on cellulose – a method. *Journal of Physical Chemistry*, 32 (5), 641-675.

BULL H. B. et GORTNER R. A., 1932. Electrokinetic potentials X. The effect of particles size on the potential. *Journal of Physical Chemistry*, 36 (1), 111-119.

BYRDINA S., FRIEDEL S., WASSERMANN J. et ZLOTNICKI J., 2003. Self-potential variations associated with ultra-long-period seismic signals at Merapi volcano. *Geophysical Research Letters*, 30 (22), 2156, doi: 10.1029/2003GL018272.

CAGLAR I. et DEMIRORER M., 1999. Geothermal exploration using geoelectric methods in Kestanbol, Turkey. *Geothermics*, 28, 803-819.

CHRISTENSEN T. H., BJERG P. L., BANWART S. A., JAKOBSEN R., HERON G. et ALBRECHTSEN H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, 165-241.

CHRISTENSEN T. H., KJELDSEN K., BJERG P. L., JENSEN D. L., CHRISTENSEN J. B., BAUN A., ALBRECHTSEN H.-J. et HERON G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16, 659-718.

CORWIN R. F. et MORRISON H. F., 1977. Self-potential variations preceding earthquakes in central California. *Geophysical Research Letters*, 4 (4), 171-174.

CORWIN R. F. et HOOVER D. B., 1979. The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44 (2), 226-245.

DARNET M., 2003. Caractérisation et suivi de circulations de fluides par la mesure de potentiels spontanés (PS). *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

DARNET M., MARQUIS G. et SAILHAC P., 2003. Estimating aquifer hydraulic properties from the inversion of surface streaming potential (SP) anomalies. *Geophysical Research Letters*, 30 (13), 1679, doi: 10.1029/2003GL017631.

DARNET M. et MARQUIS G., 2004. Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 285, 114-124.

DAVIS J. A., JAMES R. O. et LECKIE J. O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I: computation of electrical double layer properties in simple electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 63, 480-499.

DOBROVOLSKY I. P., GERSHENZON N. I. et GOKHBERG M. B., 1989. Theory of electrokinetic effects occurring at the final stage in the preparation of a tectonic earthquake. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 57, 144-156.

DOUSSAN C., JOUNIAUX L. et THONY J.-L., 2002. Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils. *Journal of Hydrology*, 267, 173-185.

DOVE P. M. et RIMSTIDT J. D., 1994. Silica water interactions. In: Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Ed: P. J. HEANEY, C. T. PREWITT et G. V. GIBBS. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 29, 259-308.

DUKHIN S. S. et DERJAGUIN B. V., 1974. Electrokinetic Phenomena. Surface and Colloid Science, vol. 7. Ed: E. MATIJEVIC et F. R. EIRICH. John Wiley and Sons, New York.

ERNSTON K. et SCHERER H. U., 1986. Self-potential variations with time and their relation to hydrogeologic and meteorological parameters. *Geophysics*, 51 (10), 1967-1977.

FITTERMAN D. V., 1978. Electrokinetic and magnetic anomalies associated with dilatant regions in a layered earth. *Journal of Geophysical Research*, 83 (B12), 5923-5928.

FITTERMAN D. V., 1979. Theory of electrokinetic-magnetic anomalies in a faulted half-space. *Journal of Geophysical Research*, 84 (B11), 6031-6040.

FITTERMAN D. V., 1981. Correction to "Theory of electrokinetic-magnetic anomalies in a faulted half-space". *Journal of Geophysical Research*, 86 (B10), 9585-9588.

FITTERMAN D. V. et CORWIN R. F., 1982. Inversion of self-potential data from the Cerro Prieto geothermal field, Mexico. *Geophysics*, 47 (6), 938-945.

FOURNIER C., 1989. Spontaneous potentials and resistivity surveys applied to hydrogeology in a volcanic area: case history of the Chaînes des Puys (Puy-de-Dôme, France). *Geophysical Prospecting*, 37, 647-668.

FUERSTENAU D. W., 1956. Measuring zeta potentials by streaming potential techniques. *Mining Engineering*, 8, 834-835.

GENSANE O., 2001. Sur des signaux électriques enregistrés dans des cavités souterraines. *Thèse de doctorat*. Université Paris VII, Paris.

GIBERT D. et PESSEL M., 2001. Identification of sources of potential fields with the continuous wavelet transform: application to self-potential profiles. *Geophysical Research Letters*, 28 (9), 1863-1866.

GUICHET X., 2002. Etude expérimentale des propriétés électriques des roches. Potentiels d'électrofiltration, suivi des mouvements de fluides en zones hydrothermales. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VII, Paris.

GUICHET X., JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B3), 2141, doi: 10.1029/2001JB001517.

HAARTSEN M. W. et PRIDE S. R., 1997. Electroseismic waves from point sources in layered media. *Journal of Geophysical Research*, 102 (B11), 24745-24769.

HAMMANN M., MAURER H. R., GREEN A. G. et HORSTMEYER H., 1997. Self-potential image reconstruction: capabilities and limitations. *Journal of Environmental Engineering Geophysics*, 2, 21-35.

HELMHOLTZ H. VON, 1879. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie*, *Neue Folge*, 7 (7), 337-382.

HOVHANNISSIAN G., 2000. Signaux électriques, magnétiques et mécaniques associés à la percolation de l'eau en milieux saturés et non saturés. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VI, Paris.

ISHIDO T. et MIZUTANI H., 1981. Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research*, 86 (B3), 1763-1775.

JOHNSON D. L. et SEN P. N., 1988. Dependence of the conductivity of a porous medium on electrolyte conductivity. *Physical Review B*, 37 (7), 3502-3510.

JOUNIAUX L., LALLEMANT S. et POZZI J.-P., 1994. Changes in the permeability, streaming potential and resistivity of a claystone from the Nankai prism under stress. *Geophysical Research Letters*, 21 (2), 149-152.

JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 1995a. Permeability dependence of streaming potential in rocks for various fluid conductivities. *Geophysical Research Letters*, 22 (4), 485-488.

JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 1995b. Streaming potential and permeability of saturated sandstones under triaxial stress: consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 100 (B6), 10197-10209.

JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 1997. Laboratory measurements anomalous 0.1-0.5 Hz streaming potential under geochemical changes: implications for electrotelluric precursors to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 102 (B7), 15335-15343.

JOUNIAUX L., BERNARD M.-L., POZZI J.-P. et ZAMORA M., 2000a. Electrokinetic in rocks: laboratory measurements in sandstone and volcanic samples. *Physics and Chemistry of the Earth*, 25 (4), 329-332.

JOUNIAUX L., BERNARD M.-L., ZAMORA M. et POZZI J.-P., 2000b. Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée. *Journal of Geophysical Research*, 105 (B4), 8391-8401.

KOUDINA-QUISEL N., 2001. Etude de la thermodiffusion et de l'influence des phénomènes électrocinétiques sur le transport diffusif des solutés dans les argiles. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VI, Paris.

LACHASSAGNE P. et AUBERT M., 1989. Etude des phénomènes de polarisation spontanée (PS) enregistrés dans un sol lors de transferts hydriques verticaux. *Hydrogéologie*, 1, 7-17.

LAPENNA V., PATELLA D. et PISCITELLI S., 2000. Tomographic analysis of self-potential data in a seismic area of Southern Italy. *Annali di Geofisica*, 43, 361-373.

LORNE B., PERRIER F. et AVOUAC J.-P., 1999a. Streaming potential measurements 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B8), 17857-17877.

LORNE B., PERRIER F. et AVOUAC J.-P., 1999b. Streaming potential measurements 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rocks samples during deformation. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B8), 17879-17896.

MARINO S., SHAPIRO M. et ADLER P. M., 2001. Coupled transports in heterogenous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 391-419.

MARINO S., 2002. Phénomènes de transports couplés induits par des circulations de fluides dans des milieux poreux fracturés. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VII, Paris.

MARQUIS G., DARNET M., SAILHAC P., SINGH A. K. et GERARD A., 2002. Surface electric variations induced by deep hydraulic stimulation: an example from the Soultz HDR site. *Geophysical Research Letters*, 29 (14), 1662, doi: 10.1029/2002GL015046.

MICHEL S. et ZLOTNICKI J., 1998. Self-potential and magnetic surveying of La Fournaise volcano (Réunion Island): correlations with faulting, fluid circulation, and eruption. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B8), 17845-17857.

MIKHAILOV O. V., HAARTSEN M. W. et TOKSOZ M. N., 1997. Electroseismic investigation of the shallow subsurface: field measurements and numerical modeling. *Geophysics*, 62 (1), 97-105.

MIZUTANI H., ISHIDO T., YOKOKURA T. et OHNISHI S., 1976. Electrokinetic phenomena associated with earthquakes. *Geophysical Research Letters*, 3 (7), 365-368.

MLYNARSKI M. et ZLOTNICKI J., 2001. Fluid circulation in the active emerged Asal rift (east Africa, Djibouti) inferred from self-potential and Telluric-Telluric prospecting. *Tectonophysics*, 339, 455-472.

MORAT P. et LE MOUEL J.-L., 1992. Signaux électriques engendrés par des variations de contrainte dans des roches poreuses non saturées. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 315, 955-963.

MORGAN F. D., WILLIAMS E. R. et MADDEN T. R., 1989. Streaming potential properties of Westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research*, 94 (B9), 12449-12461.

NAUDET V., REVIL A., BOTTERO J.-Y. et BEGASSAT P., 2003. Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophysical Research Letters*, 30 (21), 2091, doi: 10.1029/2003GL018096.

NAUDET V., REVIL A., RIZZO E., BOTTERO J.-Y. et BEGASSAT P., 2004. Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectric investigations. *Hydrology and Earth System Science*, 8 (1), 8-22.

NOURBEHECHT B., 1963. Irreversible thermodynamic effects in inhomogeneous media and their applications in certain geoelectric problems. *Ph. D. Thesis*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.

NUR A., 1972. Dilatancy, pore fluids, and premonitoring variations of T_s/T_p travel times. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 62 (5), 1217-1222.

NYQUIST J. E. et CORRY C. E., 2002. Self-potential: the ugly duckling of environmental geophysics. *The Leading Edge*, 21, 446-451.

OGILVY A. A., AYED M. A. et BOGOSLOVSKY V. A., 1969. Geophysical studies of water leakages from reservoirs. *Geophysical Prospecting*, 17, 36-62.

ONSAGER L., 1931. Reciprocal relations in irreversible processes I. *Physical Review*, 37 (4), 405-426.

OVERBEEK J. T. G., 1952. Electrochemistry of the double layer. In: Colloid Science, volume 1: irreversible systems. Ed: H. R. KRUYT. Elsevier, Amsterdam. 115-193.

PATELLA D., 1997a. Introduction to ground surface self-potential tomography. *Geophysical Prospecting*, 45, 653-681.

PATELLA D., 1997b. Self-potential global tomography including topography effect. *Geophysical Prospecting*, 45, 843-863.

PERRIER F., TRIQUE M., LORNE B., AVOUAC J.-P., HAUTOT S. et TARITS P., 1998. Electric potential variations associated with yearly lake level variations. *Geophysical Research Letters*, 25 (11), 1955-1958.

PERRIER F., TRIQUE M., AUPIAIS J., GAUTHAM U. et SHRESTA P., 1999. Electric potential variations associated with periodic spring discharge in western Nepal. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 328, 73-79.

PERRIER F. et MORAT P., 2000. Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone. *Pure and Applied Geophysics*, 157, 785-810.

PERRIER F. et FROIDEFOND T., 2003. Electrical conductivity and streaming potential coefficient in a moderately alkaline lava serie. *Earth and Planetary Science Letters*, 210, 351-363.

PINETTES P., BERNARD P., CORNET F., HOVHANNISSIAN G., JOUNIAUX L., POZZI J.-P. et BARTHES V., 2002. On the difficulty of detecting streaming potentials generated at depth. *Pure and Applied Geophysics*, 159, 2629-2657.

PRIDE S. R., 1994. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media. *Physical Review B*, 50 (21), 15678-15696.

QUINCKE G., 1861. Ueber die Fortführung materieller Teilchen durch strömende Elektricität. *Annalen der Physik und Chemie*, 113 (8), 513-598.

REPPERT P. M., 2000. Electrokinetics in the Earth. *Ph. D. Thesis*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.

REPPERT P. M. et MORGAN F. D., 2001. Streaming potential collection and data processing techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233, 348-355.

REPPERT P. M., MORGAN F. D., LESMES D. P. et JOUNIAUX L., 2001. Frequency-dependent streaming potentials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 194-203.

REUSS F., 1809. Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, 2, 326-337.

REVIL A., DAROT M. et PEZARD P. A., 1996. Influence of the electrical diffuse layer and microgeometry on the effective ionic diffusion coefficient in porous media. *Geophysical Research Letters*, 23 (15), 1989-1992.

REVIL A. et GLOVER P. W. J., 1997. Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review B*, 55 (3), 1757-1773.

REVIL A. et PEZARD P. A., 1998. Streaming electrical potential anomaly along faults in geothermal areas. *Geophysical Research Letters*, 25 (16), 3197-3200.

REVIL A., CATHLES III L. M., LOSH S. et NUNN J. A., 1998. Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B10), 23925-23936.

REVIL A., 1999. Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: a unified model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 503-522.

REVIL A., SCHWAEGER H., CATHLES III L. M. et MANHARDT P. D., 1999. Streaming potential in porous media 2. Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20033-20048.

REVIL A., EHOUARNE L. et THYREAULT E., 2001. Tomography of self-potential anomalies of electrochemical nature. *Geophysical Research Letters*, 28 (23), 4363-4366.

REVIL A., HERMITE D., SPANGENBERG A. et COCHEME J.-J., 2002a. Electrical properties of zeolitized volcaniclastic materials. *Journal of Geophysical Research*, 107 (B8), 2168, doi: 10.1029/2001JB000599.

REVIL A., HERMITTE D., VOLTZ M., MOUSSA R., LACAS J.-G., BOURRIE G. et TROLARD F., 2002b. Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during infiltration experiment. *Geophysical Research Letters*, 29 (7), 1106, doi: 10.1029/2001GL014294.

REVIL A., NAUDET V., NOUZARET J. et PESSEL M., 2003. Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications. *Water Resources Research*, 39 (5), 1114, doi: 10.1029/2001WR000916.

RICE C. L. et WHITEHEAD R., 1965. Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary. *Journal of Physical Chemistry*, 69 (11), 4017-4024.

RIZZO E., SUSKI B., REVIL A., STRAFACE S. et TROISI S., 2004. Self-potential signals associated with pumping-tests experiments. *Sous presse à Journal of Geophysical Research.*

SAILHAC P. et MARQUIS G., 2001. Analytic potentials for the forward and inverse modelling of SP anomalies caused by subsurface fluid flow. *Geophysical Research Letters*, 28 (9), 1851-1854.

SARACCO G., LABAZUY Ph. et MOREAU F., 2004. Localization of self-potential sources in volcano-electric effect with complex continuous wavelet transform and electrical tomography methods for an active volcano. *Geophysical Research Letters*, 31 (12), L12610, doi: 10.1029/2004GL019554.

SASAI Y., ZLOTNICKI J., NISHIDA Y., UYESHIMA M., YVETOT P., TANAKA Y., WATANABE H. et TAKAHASHI Y., 2001. Evaluation of electric and magnetic field monitoring of Miyake-jima volcano (Central Japan): 1995-1999. *Annali di Geofisica*, 44 (2), 239-260.

SASAI Y., UYESHIMA M., ZLOTNICKI J., UTADA H., KAGIYAMA T., HASHIMOTO T. et TAKAHASHI Y., 2002. Magnetic and electric field observations during the 2000 activity of Miyake-jima volcano, Central Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 769-777.

SATO M. et MOONEY H. M., 1960. The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, 25 (1), 226-249.

SCHLUMBERGER C., SCHLUMBERGER M. et LEONARDON E. G., 1934a. Electrical conductivity; a method of determining bottom-hole data by electrical measurements. *Transactions of the American Institute of Mining and Metalurgical Engineers*, 110, 237-272.

SCHLUMBERGER C., SCHLUMBERGER M. et LEONARDON E. G., 1934b. A new contribution to subsurface studies by means of electrical measurements in drill holes. *Transactions of the American Institute of Mining and Metalurgical Engineers*, 110, 273-289.

SCHOLZ C. H., SYKES L. R. et AGGARWAL Y. P., 1973. Earthquake prediction: a physical basis. *Science*, 181, 803-810.

SCHRIEVER W. et BLEIL C. E., 1957. Streaming potential in spherical-grain sands. *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (3), 170-176.

SCHWARTZ L. M., SEN P. N. et JOHNSON D. L., 1989. Influence of rough surfaces on electrolytic conduction in porous media. *Physical Review B*, 40 (4), 2450-2458.

SEN P. N., 1989. Unified model of conductivity and membrane potential of porous media. *Physical Review B*, 39 (13), 9508-9517.

SILL W. R., 1983. Self-potential modeling from primary flows. *Geophysics*, 48 (1), 76-86.

SJOBERG S., 1996. Silica in aqueous environments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, 51-57.

SOMASUNDARAN P. et KULKARNI R. D., 1973. A new streaming potential apparatus and study of temperature effects using it. *Journal of Colloid and Interface Science*, 45, 591-600.

SPRUNT E. S., MERCER T. B. et DJABBARAH N. F., 1994. Streaming potential from multiphase flow. *Geophysics*, 59 (5), 707-711.

SUSKI B., RIZZO E., REVIL A. et KHIAT M. O., 2004. A sandbox experiment of self-potential signals associated with a pumping-test. *Sous presse à Vadose Zone Journal*.

TAKEUCHI N., CHUBACHI N. et NARITA K.-I., 1997. Observations of earthquake waves by the vertical earth potential difference methode. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 101, 157-161.

THOMPSON A. H. et GIST G. A., 1993. Geophysical applications of electrokinetic conversion. *The Leading Edge*, 12 (12), 1169-1173.

THONY J.-L., MORAT P., VACHAUD G. et LE MOUEL J.-L., 1997. Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soil water flux. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 325, 317-321.

TIMM F. et MOLLER P., 2001. The relation between electric and redox potential: evidence from laboratory and field measurements. *Journal of Geochemical Exploration*, 72, 115-128.

TITOV K., ILYIN Y., KONOSAVSKI P. et LEVITSKI A., 2002. Electrokinetic spontaneous polarization in porous media: petrophysics and numerical modelling. *Journal of Hydrology*, 267, 207-216.

TRIQUE M., PERRIER F., FROIDEFOND T., AVOUAC J.-P. et HAUTOT S., 2002. Fluid flow near reservoir lakes inferred from the spatial and temporal analysis of the electric potential. *Journal of Geophysical Research*, 107 (B10), 2239, doi: 10.1029/2001JB0000482.

VAROTSOS P. et ALEXOPOULOS K., 1984a. Physical properties of the variations of the electric field of the Earth preceding earthquakes – I. *Tectonophysics*, 110, 73-98.

VAROTSOS P. et ALEXOPOULOS K., 1984b. Physical properties of the variations of the electric field of the Earth preceding earthquakes – II. Determination of epicenter and magnitude. *Tectonophysics*, 110, 99-125.

VAROTSOS P. et ALEXOPOULOS K., 1987. Physical properties of the variations of the electric field of the Earth preceding earthquakes – III. *Tectonophysics*, 136, 335-339.

WEIGEL M., 1989. Self-potential surveys on waste dumps. Theory and practice in detection of subsurface flow phenomena. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 27, 109-120.

WIEDEMANN G., 1852. Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule. *Annalen der Physik und Chemie*, 87 (11), 321-352.

YOSHIDA S., UYESHIMA M. et NAKATAMI M., 1997. Electric potential changes associated with slip failure of granite: preseismic and coseismic signals. *Journal of Geophysical Research*, 102 (B7), 14883-14897.

ZLOTNICKI J. et LE MOUEL J.-L., 1990. Possible electrokinetic origin of large magnetic variations at La Fournaise volcano. *Nature*, 343, 633-636.

ZLOTNICKI J., BOUDON G., VIODE J.-P., DELARUE J.-F., MILLE A. et BRUYERE F., 1998. Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84, 73-91.

ZLOTNICKI J., LE MOUEL J.-L., SASAI Y., YVETOT P. et ARDISSON M.-H., 2001. Self-potential changes associated with volcanic activity. Short-term signals associated with March 9, 1998 eruption on La Fournaise volcano (Réunion Island). *Annali di Geofisica*, 44 (2), 335-354.

ZLOTNICKI J. et NISHIDA Y., 2003. Review on morphological insights of self-potential anomalies on volcanoes. *Surveys in Geophysics*, 24, 291-338.

ZLOTNICKI J., SASAI Y., YVETOT P., NISHIDA Y., UYESHIMA M., FAUQUET F., UTADA H., TAKAHASHI Y. et DONNADIEU G., 2003. Resistivity and self-potential changes associated with volcanic activity: the July 8, 2000 Miyake-jima eruption (Japan). *Earth and Planetary Science Letters*, 205, 139-154.

ZOHDY A. A. R., ANDERSON L. A. et MUFFLER L. J. P., 1973. Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system. *Geophysics*, 38 (6), 1130-1144.

CHAPITRE 2
DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre est décrit le dispositif expérimental, dont la figure 2.1 donne une vue d'ensemble. Le dispositif destiné à générer des écoulements dans la cuve est décrit en section 2.1. La cuve elle-même et les différentes configurations d'écoulements sont présentées en section 2.2. Les électrodes et le système d'acquisition sont décrits en section 2.3. Le sable utilisé pour remplir la cuve est étudié en section 2.4. Enfin les procédures communes aux expériences sont listées en section 2.5.

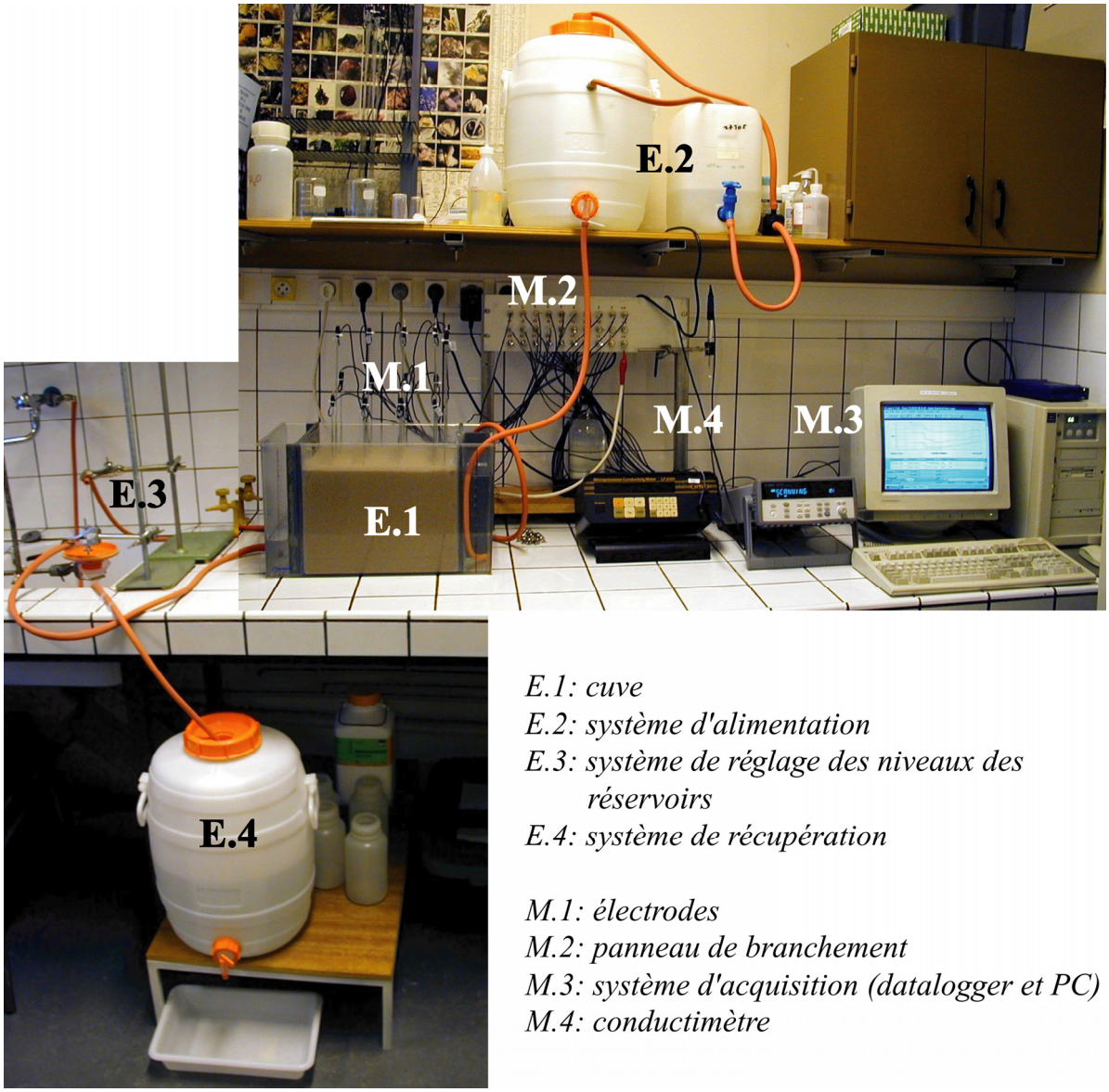


Figure 2.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental. Le réservoir amont de la cuve (E.1, droite) est alimenté par un système d'alimentation à débit régulé (E.2). Un système de trop-pleins mobiles (E.3) permet de régler les hauteurs des réservoirs de la cuve (E.1, gauche et droite). Le fluide est récupéré en sortie dans un collecteur (E.4). Les électrodes (M.1), plantées dans le sable (E.1, centre), sont reliées au système d'acquisition et d'enregistrement (M.3) par l'intermédiaire d'un panneau de branchement (M.2).

2.1 – DISPOSITIF D'ECOULEMENT

La génération d'écoulements dans la cuve nécessite un dispositif annexe (figure 2.2).

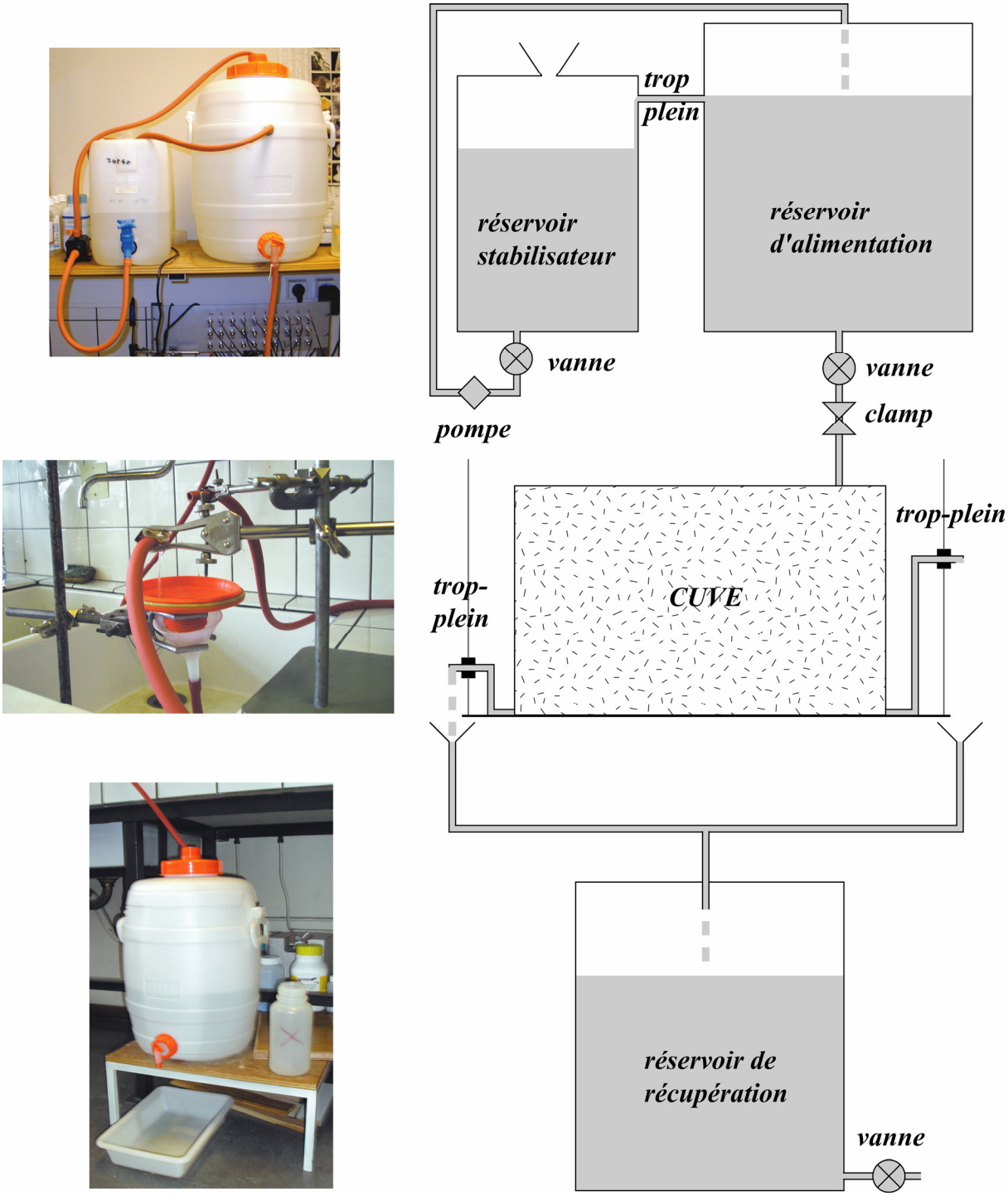


Figure 2.2. Schéma du dispositif d'écoulement. La constance du débit d'alimentation de la cuve est assurée en maintenant la hauteur d'eau dans le réservoir d'alimentation constante grâce à un trop-plein se déversant dans un réservoir stabilisateur, lequel fournit continûment en fluide le réservoir d'alimentation. Le débit d'alimentation de la cuve est ajusté à l'aide d'un clamp. Deux trop-pleins mobiles permettent de régler les niveaux d'eau des réservoirs amont et aval de la cuve. Le fluide ainsi évacué est collecté dans un réservoir de récupération. Lorsque cela est nécessaire, ce fluide récupéré est réinjecté dans le réservoir stabilisateur, assurant ainsi la fermeture du circuit hydraulique. La zone grisée "cuve" correspond aux figures 2.5 et 2.7.

Premièrement, l'alimentation du réservoir amont de la cuve doit pouvoir être assurée de façon continue et à débit constant. Un réservoir d'alimentation d'une capacité d'environ 25 litres (en haut à droite sur la figure 2.2) est donc maintenu à un niveau constant par un trop-plein: le fluide évacué par ce trop-plein est récupéré dans un réservoir secondaire d'une dizaine de litres, dit stabilisateur (en haut à gauche sur la figure 2.2), qui réalimente à son tour, par un système de pompe, le réservoir d'alimentation. Ainsi, lors des expériences, seul le réservoir stabilisateur se vide: le niveau d'eau dans le réservoir d'alimentation restant constant, la charge dans le tuyau d'alimentation ne varie pas au cours du temps. Un clamp permet de régler le débit du réservoir amont vers la cuve. Enfin, le réservoir stabilisateur est rempli, manuellement, lorsque cela est nécessaire.

La génération d'écoulements dans la cuve passe par l'établissement d'un différentiel de hauteur piézométrique entre les réservoirs amont et aval de la cuve (voir section suivante). Pour maintenir le niveau du réservoir amont et le niveau du réservoir aval à des valeurs données distinctes, chaque réservoir est muni d'un trop-plein (au centre sur la figure 2.2), dont la hauteur de sortie est réglable grâce à un bras mobile. Il est à noter que le trop-plein amont joue surtout le rôle de soupape de sécurité: le niveau aval étant fixé, il suffit de jouer sur le débit d'alimentation (par l'intermédiaire du clamp) pour fixer le niveau amont.

Le fluide évacué par les trop-pleins amont et aval est collecté dans un réservoir de récupération d'une capacité de 30 litres (en bas sur la figure 2.2). Le fluide de ce réservoir sert à réalimenter le réservoir stabilisateur: le fluide est ainsi utilisé en circuit fermé.

La quantité de fluide totale contenue dans le système est d'environ 60 litres. Avant toute expérience, le système est mis en fonctionnement afin d'homogénéiser le fluide en composition et en température; l'homogénéité est supposée atteinte lorsque le fluide présente la même conductivité électrique dans tous les sous-ensembles du système.

Pour les mesures de débit, l'entonnoir collecteur en sortie des trop-pleins des réservoirs (photo au centre de la figure 2.2) peut être déplacé; le fluide est alors collecté dans un récipient. Le débit est estimé en mesurant le volume d'eau évacué par le trop-plein aval en un temps donné.

* * *

2.2 – CUVE

2.2.1 – Dimensions de la cuve – repère associé

La figure 2.3 donne les dimensions de la cuve de plexiglas utilisée (matériel Pierron). La forme de cette cuve s'écarte légèrement du parallélépipède rectangle parfait. Sa longueur à la base

est de 43,5 cm, sa longueur au sommet de 45 cm (longueur moyenne 44,25 cm). Sa largeur à la base est de 23 cm, sa largeur au sommet de 24,5 cm (largeur moyenne 23,75 cm). Sa hauteur est de 26,5 cm. Les bords latéraux sont donc inclinés vers l'extérieur d'un angle de 1,62°.

La cuve a été divisée en trois parties dans le sens de la longueur par deux plaques de PVC d'épaisseur 7 mm, percées de trous circulaires de 1 cm de diamètre, dont les centres sont espacés de 2 cm. Sur la partie intérieure des plaques est fixé un filtre en nylon à maille carrée de 163 µm de côté, afin d'empêcher le sable contenu dans la partie centrale, de longueur $Y = 31$ cm, de s'échapper dans les deux réservoirs dénommés par après A et B.

Afin de repérer les électrodes, la cuve est munie d'un repère cartésien direct. L'axe des z est défini par la verticale ascendante, son zéro correspondant au fond de la cuve. L'axe des y est associé au sens de la longueur, de A vers B, son zéro étant au niveau de la séparation entre le réservoir A et la partie centrale de la cuve. Enfin, l'axe des x est associé au sens de la largeur, son zéro étant situé à mi-largeur de la cuve.

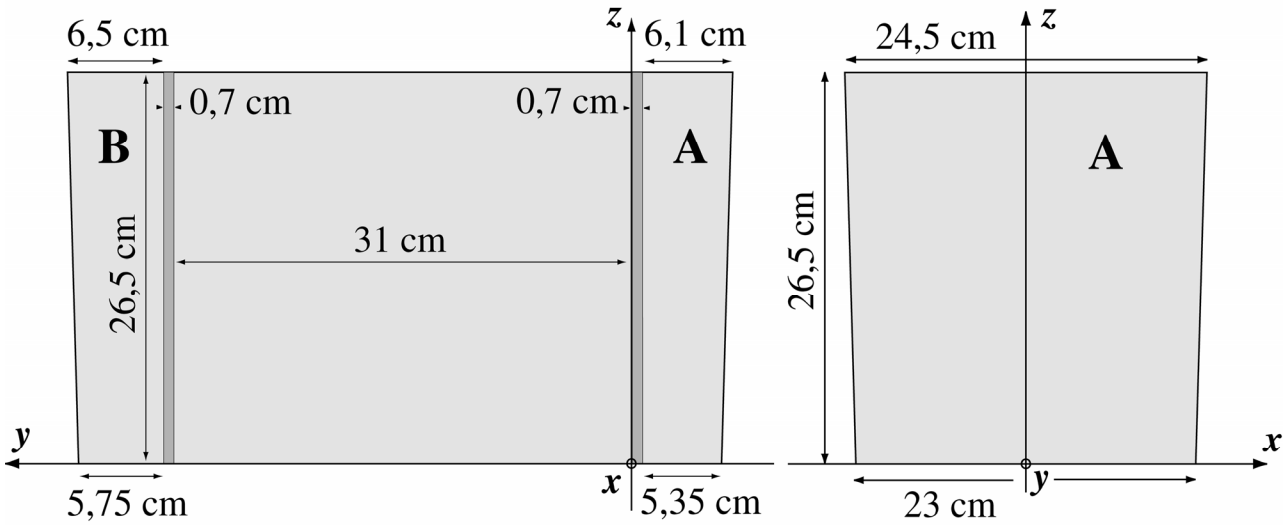


Figure 2.3. Dimensions de la cuve. *Gauche*: coupe dans la direction d'écoulement; *droite*: coupe dans la direction transverse. La cuve a été divisée dans le sens de la longueur en trois parties par des plaques de PVC percées. Le sable est placé dans la partie centrale, les deux autres parties A et B formant les réservoirs amont ou aval. Un repère cartésien direct (x,y,z) est associé à la cuve pour repérer les positions des électrodes. Notez que les bords extérieurs de la cuve sont faiblement ouverts vers l'extérieur (angle de 1,62°). *Proportions respectées*.

L'écart de la cuve au parallélépipède rectangle n'influe sur les écoulements que par la forme de la section transverse (plan (x,z)) – seule la largeur de sable (partie centrale de la cuve) dépend de la cote z, la longueur et la hauteur de sable étant constantes. La cuve utilisée n'était initialement destinée qu'à mener des expériences préliminaires; il était prévu d'effectuer ensuite les manipulations sur des cuves plus grandes, de taille métrique. Les difficultés rencontrées, le temps et la force des choses ont fait que nous nous en sommes tenus à ce dispositif. La forme un peu

particulière de la section ne résulte donc pas d'un choix délibéré, mais plutôt de l'histoire. Notez cependant que la déviation des parois par rapport à la verticale est relativement faible.

Compte tenu des dimensions du bac, la section transverse est donnée en fonction de la hauteur d'eau H_e (en m) sur le plan considéré par:

$$S_T\left(H_e\right) = \frac{3}{106}.H_e^{\,2} + \frac{23}{100}.H_e \qquad (2.1)$$

Pour une hauteur d'eau de 20 cm (hauteur maximale utilisée dans les expériences), cela correspond à une surface de 471 cm^2. Le volume du réservoir A est donné en fonction du niveau d'eau H_A (en tenant compte des montants des plaques de PVC) par:

$$v_{\mathrm{A}} = \frac{3}{5618}.H_A^{\,3} + \frac{1011}{212000}.H_A^{\,2} + \frac{61}{5000}H_A \qquad (2.2)$$

Pour un niveau d'eau de 20 cm, le volume contenu dans le réservoir A est donc de 2635 cm^3. Enfin, le volume du réservoir B est donné en fonction du niveau d'eau H_B par:

$$v_{\mathrm{B}} = \frac{3}{5618}.H_B^{\,3} + \frac{207}{42400}.H_B^{\,2} + \frac{2617}{200000}.H_B \qquad (2.3)$$

Pour un niveau d'eau de 20 cm, le volume contenu dans le réservoir B est donc de 2817 cm^3.

Pour les expériences avec réactions chimiques, le réservoir B a été séparé en deux par une plaque de PVC étanche (selon le plan (y,z) à x = 0).

2.2.2 – Ecoulement 1D (Configuration de Darcy)

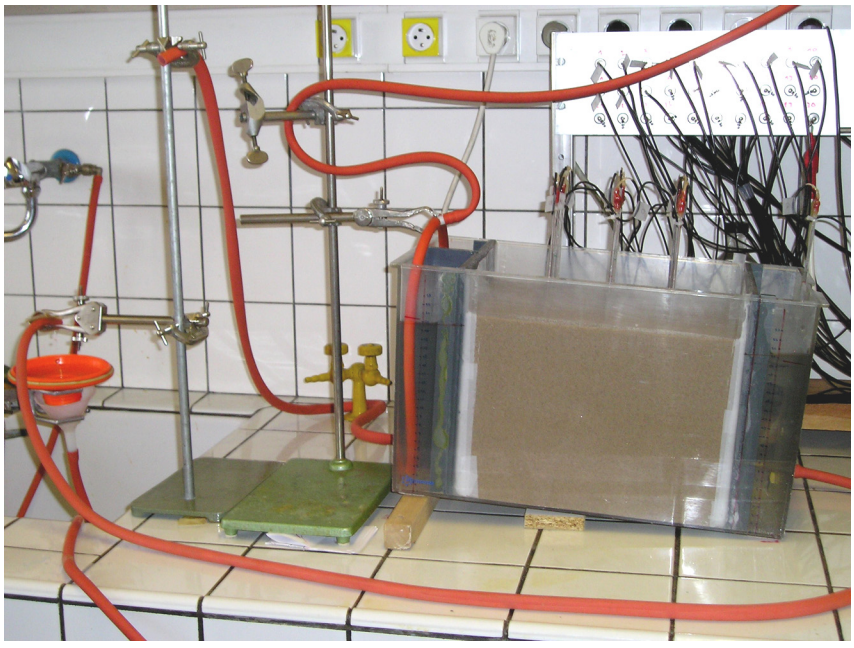


Figure 2.4. Cuve en configuration 1D. La cuve est inclinée et les hauteurs d'eau par rapport au fond de la cuve, au niveau des deux limites sable-réservoir, sont maintenues égales, générant ainsi un écoulement unidimensionnel (parallèle à l'axe d'inclinaison). Notez que la séparation en deux parties du réservoir amont, dans le sens de la longueur, correspond à la configuration pour les expériences avec réaction.

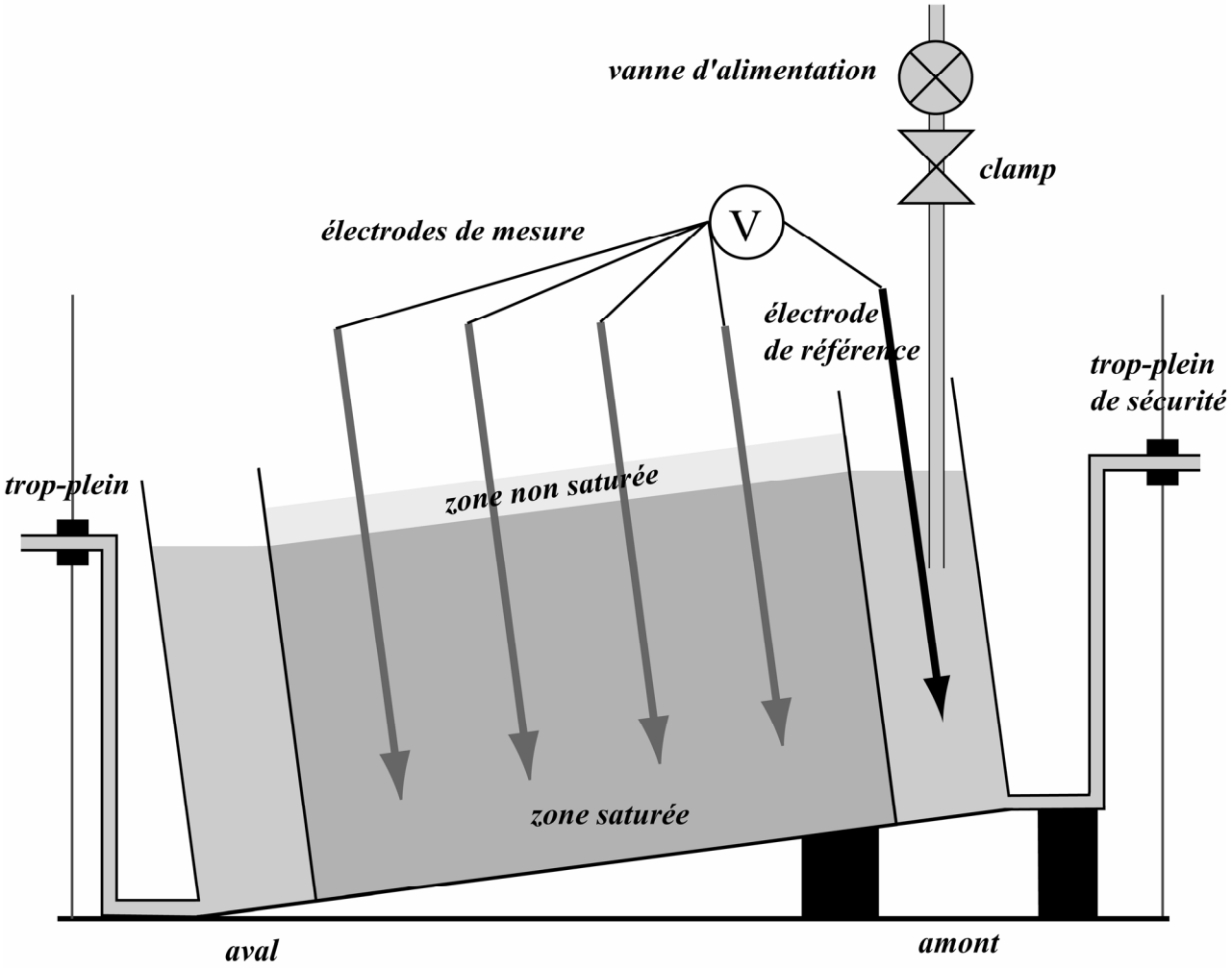


Figure 2.5. Schéma de la cuve en configuration 1D. La cuve est inclinée et les hauteurs d'eau par rapport au fond de la cuve, au niveau des deux limites sable-réservoir, sont maintenues égales, générant ainsi un écoulement unidimensionnel (parallèle à l'axe d'inclinaison). Le débit nécessaire pour maintenir la hauteur amont est obtenu en ajustant le clamp, de façon à ce que le trop-plein de sécurité (amont) ne rejette pas de fluide. Le niveau aval est maintenu en réglant la hauteur du trop-plein. L'électrode de référence est placée, selon les expériences, dans le réservoir amont ou dans le réservoir aval. Notez l'existence d'une zone partiellement saturée entre la surface du sable et la surface libre.

En faisant l'hypothèse forte que le milieu est homogène et que la perméabilité k est indépendante de la pression hydraulique, la vitesse moyenne (vitesse de Darcy ou de filtration) **U** est constante partout dans le bac, et est donnée par la loi de Darcy:

$$\mathbf{U} = U.\mathbf{e}_y = \frac{Q}{S_T}.\mathbf{e}_y = -\frac{\rho_f.g.k}{\eta}.\nabla H \qquad (2.4)$$

où Q est le débit volumique. La vitesse moyenne des particules de fluide $\mathbf{u}_f$, est égale à la vitesse de Darcy divisée par la porosité φ. Le gradient de hauteur piézométrique étant imposé, la mesure du débit en sortie permet de déterminer une perméabilité moyenne sur la partie centrale de la cuve:

$$k = \frac{\eta}{\rho_f.g}.\frac{1}{|\nabla H|}.\frac{Q}{S_T} \qquad (2.5)$$

Pour les calculs, nous avons utilisé la viscosité dynamique de l'eau à 20°C (soit 10^{-3} Pa.s).

2.2.3 – Ecoulement 2D (Configuration "seepage")

2.2.3.a – Généralités

Pour générer des écoulements bidimensionnels dans le plan (y,z), les niveaux d'eau dans les deux réservoirs sont maintenus à des valeurs différentes à l'aide des trop-pleins (figures 2.6 et 2.7). Cette configuration correspond au problème classique de la digue, ou "seepage problem" (e.g. Harr, 1962; Polubarinova-Kochina, 1962). Le gradient piézométrique dans le système dépend de la position, et est plus fort vers l'aval que vers l'amont. On note H_{am} le niveau d'eau dans le réservoir amont et H_{av} le niveau d'eau dans le réservoir aval.



Figure 2.6. Cuve en configuration 2D. Les niveaux d'eau dans les deux réservoirs sont maintenus à des valeurs différentes à l'aide des trop-pleins, générant un écoulement bidimensionnel.

La difficulté majeure du calcul de l'écoulement pour une telle géométrie réside dans l'existence d'une surface libre (surface séparant la zone saturée de la zone non saturée), dont la géométrie est a priori inconnue. Etant donné l'importance du problème en génie civil, plusieurs méthodes de résolution ont été proposées: résolution analogique par mesure de la résistivité électrique (Wyckoff et Reed, 1935); détermination du développement en série de l'équation de la surface libre par transformée conforme (Polubarinova-Kochina, 1962), puis résolution du champ de pression hydraulique; détermination de la pression et de la surface libre par essais et erreurs ou schéma itératif en utilisant les éléments finis (Taylor et Brown, 1967; Neuman et Witherspoon, 1970, 1971; Desai et Li, 1983). Néanmoins, ces approches sont lourdes et coûteuses en temps de calcul, contrairement à la résolution par inégalité variationnelle (Baiocchi, 1971; Baiocchi et al., 1975; Bruch 1980), qui présente l'avantage de résoudre simultanément de façon directe le champ de pression et la surface libre. Il faut cependant noter que les effets de saturation partielle (i.e., frange

capillaire) et de stockage dans la zone non saturée ne sont pas pris en compte.

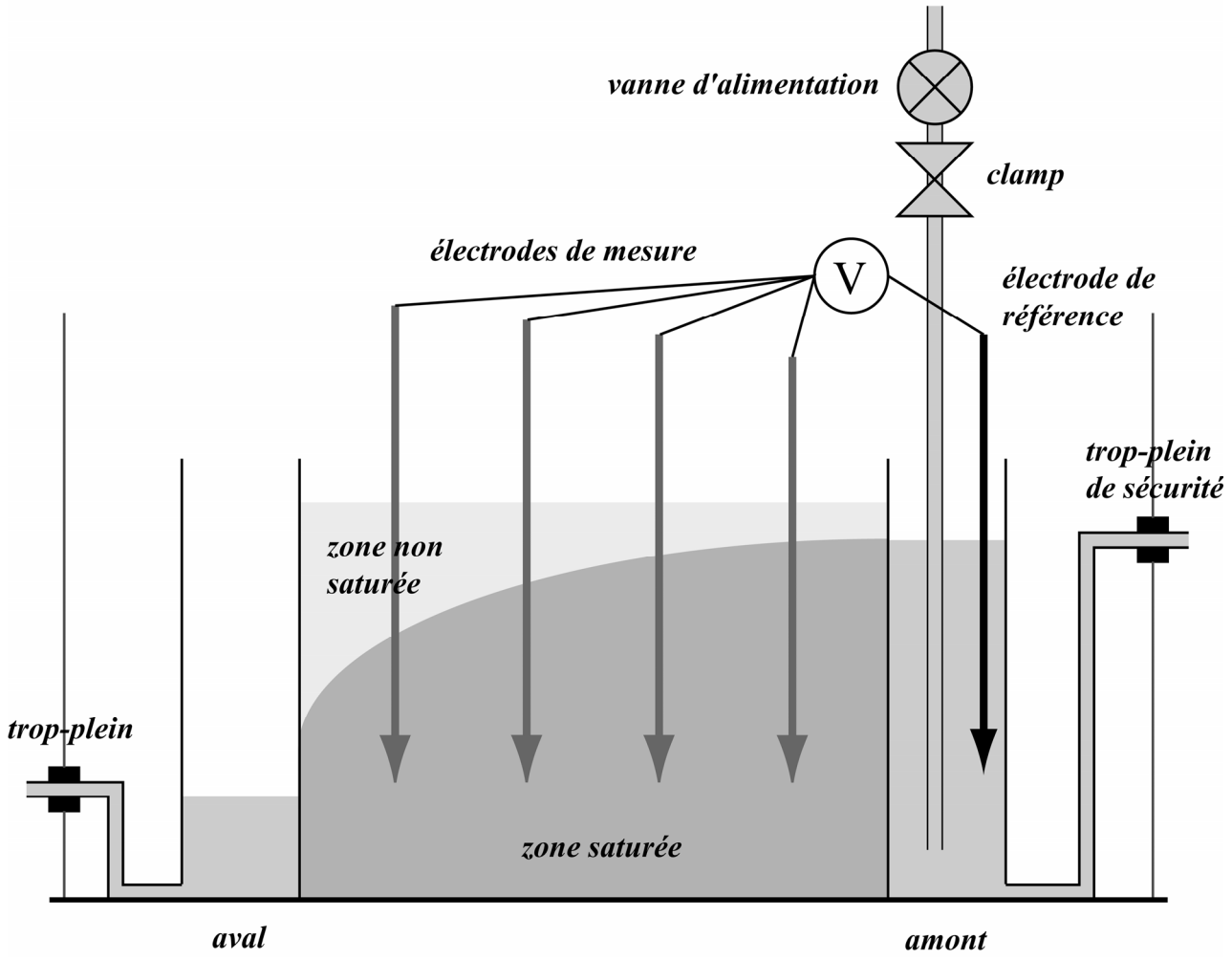


Figure 2.7. Schéma de la cuve pour un écoulement 2D. Les niveaux d'eau dans les deux réservoirs sont maintenus à des valeurs différentes à l'aide des trop-pleins, générant un écoulement bidimensionnel. Le débit nécessaire pour maintenir la hauteur amont est obtenu en ajustant le clamp de façon à ce que le trop-plein de sécurité (amont) ne rejette pas de fluide. L'électrode de référence est placée dans le réservoir amont. Notez l'existence d'une zone partiellement saturée entre la surface du sable et la surface libre.

On considère un écoulement bidimensionnel en régime permanent. En négligeant l'écart du bac au parallélépipède rectangle parfait (c'est-à-dire en considérant la largeur de bac constante), la géométrie du problème permet de se placer dans un espace bidimensionnel (y,z) (figure 2.8).

2.2.3.b – Equations dans le domaine normal

On note $z = H_e(y)$ l'équation de la surface libre, à déterminer. Cette fonction est définie et continue sur $[0;Y]$, et dérivable sur $]0;Y[$ (Bruch, 1980). On note Ω le domaine saturé:

$$\Omega = \left\{ (y,z) / \begin{cases} y \in [0,Y] \\ 0 \le z \le H_e(y) \end{cases} \right\}$$

$\partial\Omega$ ses bordures, et $\mathscr{L}$ l'ensemble $\{(y,z) \in \Omega \ / \ z = H_e(y)\}$. L'équation de l'écoulement en deux

dimensions et en milieu homogène peut s'écrire sous la forme:

$$\forall (y,z) \in (\Omega - \partial\Omega) \quad \begin{cases} \mathbf{U}(y,z) = -\dfrac{\rho_f . g . k}{\eta} . \nabla H(y,z) \\ H(y,z) = \dfrac{P(y,z)}{\rho_f . g} + z \\ \Delta H(y,z) = 0 \end{cases}$$

La première équation correspond à la loi de Darcy et la dernière se déduit de la conservation de la masse. La fonction H (hauteur piézométrique) est définie et continue sur Ω, dérivable et carré-sommable sur $\Omega - \partial\Omega$ (Bruch, 1980). La pression et le flux normal étant nuls sur la surface libre, H vérifie sur $\mathscr{L}$ les équations $H(y,H_e(y)) = H_e(y)$ et $\nabla H \bullet \mathbf{n} = 0$, où $\mathbf{n}$ est le vecteur normal sortant unitaire. Considérant que $H_{am} > H_{av} > 0$, la surface libre vérifie $H(0) = H_{am}$ et $H(Y) > H_{av}$, et sa dérivée:

$$\begin{cases} \forall y \in]0, Y[\quad \dfrac{dH}{dy}(y) < 0 \\ \lim\limits_{y \to 0} \dfrac{dH}{dy}(y) = 0 \\ \lim\limits_{y \to Y} \dfrac{dH}{dy}(y) = -\infty \end{cases}$$

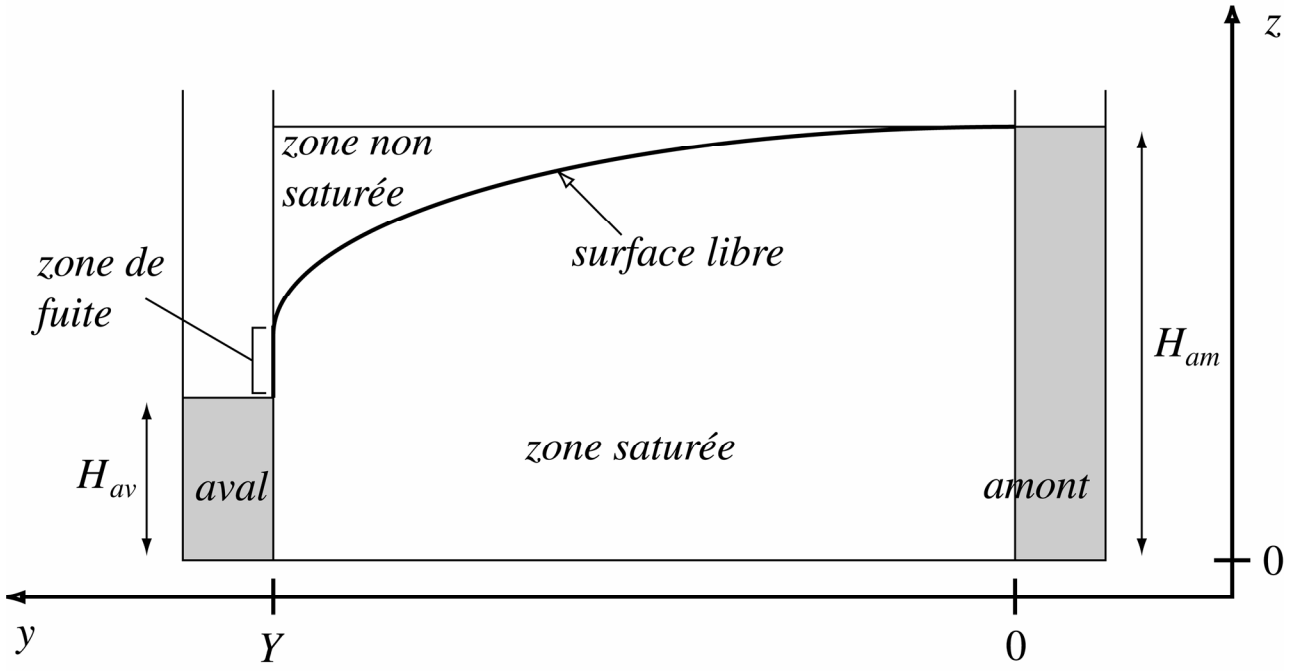


Figure 2.8. Géométrie du problème de l'écoulement 2D. Les trois paramètres du problème sont les niveaux amont et aval, respectivement notés H_{am} et H_{av}, et la longueur de sable Y. La méthode de Baiocchi étend le domaine de résolution de la zone saturée à l'ensemble zone saturée - zone non saturée (en négligeant cependant le stockage dans cette dernière), soit le domaine $H_{am} \times Y$. Notez l'existence d'une "zone de fuite", d'autant plus importante que le différentiel entre niveaux amont et aval est grand.

Les conditions aux limites sur H sont pour l'amont:

$$\forall z \in \left[0, H_{am}\right] \quad H\left(0,z\right) = H_{am}$$

pour le contact milieu-réservoir aval:

$$\forall z \in \left[0, H_{av}\right] \quad H\left(Y,z\right) = H_{av}$$

pour la zone de fuite:

$$\begin{cases} \forall z \in \left[H_{av}, H_e\left(Y\right)\right] & H\left(Y,z\right) = z \\ \forall z \in \left]H_{av}, H_e\left(Y\right)\right[& \dfrac{dH}{d\mathbf{n}}\left(Y,z\right) \le 0 \end{cases}$$

pour le fond:

$$\forall y \in \left[0,Y\right] \quad \frac{dH}{dz}\left(y,0\right) = 0$$

et pour la surface libre:

$$\forall y \in \left]0,Y\right[\quad \begin{cases} H\left(y, H_e\left(y\right)\right) = H_e\left(y\right) \\ \dfrac{dH}{d\mathbf{n}}\left(y, H_e\left(y\right)\right) = 0 \end{cases}$$

2.2.3.c – Equations dans le domaine de Baiocchi (Bruch, 1980)

Les équations précédentes devraient être résolues sur Ω, dont la forme est une inconnue du problème. C'est pourquoi le domaine Ω est étendu en un domaine de forme connue, soit $\mathscr{B} = \{(y,z) \in [0,Y] \times [0,H_{am}]\}$. La fonction à résoudre H est prolongée sur $\mathscr{B}$ en une fonction H^* par:

$$\begin{cases} \forall \left(y,z\right) \in \left(\Omega - \mathscr{L}\right) & H^*\left(y,z\right) = H\left(y,z\right) \\ \forall \left(y,z\right) \in \left(\mathscr{L} \cup \left(\mathscr{B} - \Omega\right)\right) & H^*\left(y,z\right) = z \end{cases}$$

On définit alors sur $\mathscr{B}$ la nouvelle variable W par transformation de Baiocchi (1971):

$$W\left(y,z\right) = \int_0^{H_{am}} \left(H^*\left(y,\psi\right) - \psi\right).d\psi$$

Alors W est continue, nulle sur $\mathscr{L} \cup ((\mathscr{B} - \partial\mathscr{B}) \cup (\Omega - \partial\Omega))$ – où $\partial\mathscr{B}$ est la bordure de $\mathscr{B}$ – strictement positive sur $\Omega - \partial\Omega$, et vérifie sur $\mathscr{B} - \partial\mathscr{B}$ l'équation:

$$\begin{cases} \forall \left(y,z\right) \in \left(\Omega - \partial\Omega\right) & \begin{cases} W\left(y,z\right) > 0 \\ \Delta W\left(y,z\right) = 1 \end{cases} \\ \forall \left(y,z\right) \in \left(\mathscr{L} \cup \left(\left(\mathscr{B} - \partial\mathscr{B}\right) - \left(\Omega - \partial\Omega\right)\right)\right) & \begin{cases} W\left(y,z\right) = 0 \\ \Delta W\left(y,z\right) = 0 \end{cases} \end{cases}$$

Les conditions aux limites pour la fonction W sont en amont:

$$\forall z \in [0, H_{am}] \quad W(0,z) = \frac{1}{2}.(H_{am} - z)^2$$

en aval:

$$\begin{cases} \forall z \in [0, H_{av}] \quad W(Y,z) = \frac{1}{2}.(H_{av} - z)^2 \\ \forall z \in [H_{av}, H_{am}] \quad W(Y,z) = 0 \end{cases}$$

sur le fond:

$$\forall y \in [0, Y] \quad W(y,0) = \frac{1}{2}.\left(H_{am}^2 - \frac{H_{am}^2 - H_{av}^2}{Y}.y \right)$$

et à la surface $z = H_{am}$:

$$\forall y \in [0, Y] \quad W(y, H_{am}) = 0$$

La résolution du problème en W permet d'obtenir l'équation de la surface libre:

$$\forall y \in [0, Y] \quad H_e(y) = \min_{[0, H_{am}]} \left(z / W(y,z) = 0 \right) \qquad (2.6)$$

La hauteur piézométrique $H(y,z)$ étant reliée sur Ω à la fonction $W(y,z)$ par:

$$\forall (y,z) \in \Omega \quad H(y,z) = z - \frac{\partial W}{\partial z}(y,z) \qquad (2.7)$$

la pression est donnée par:

$$\forall (y,z) \in (\Omega - \partial\Omega) \quad P(y,z) = -\rho_f.g.\frac{\partial W}{\partial z}(y,z) \qquad (2.8)$$

et la vitesse de Darcy par:

$$\mathbf{U}(y,z) = \frac{\rho_f.g.k}{\eta}.\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 W}{\partial y.\partial z}(y,z) \\ \frac{\partial^2 W}{\partial z^2}(y,z) - 1 \end{pmatrix} \qquad (2.9)$$

2.2.3.d – Résolution par différences finies

Le domaine $\mathcal{B}$ est discrétisé au pas Δy (resp. Δz) dans la direction y (resp. z). Le schéma itératif de résolution du système en différences finies par sur-relaxation peut être écrit (Bruch, 1980):

$$\begin{cases} {W_{i,j}}^{n+1/2} = \frac{1}{2}.\frac{\Delta y^2.\Delta z^2}{\Delta y^2 + \Delta z^2}.\left(\frac{{W_{i-1,j}}^{n+1} + {W_{i+1,j}}^{n}}{\Delta y^2} + \frac{{W_{i,j-1}}^{n+1} + {W_{i,j+1}}^{n}}{\Delta z^2} - 1 \right) \\ {W_{i,j}}^{n} = \max\left(0, {W_{i,j}}^{n} + \xi.\left({W_{i,j}}^{n+1/2} - {W_{i,j}}^{n} \right) \right) \end{cases} \qquad (2.10)$$

avec ξ constante de relaxation fixée strictement entre 0 et 2 (nous avons choisi arbitrairement $2^{1/2}$).

2.2.3.e – Exemple

La figure 2.9. présente un exemple de calcul de la surface libre et des lignes isohyètes (lignes isocontours de la hauteur piézométrique). La courbure des lignes est beaucoup plus prononcée vers l'aval, et près de la surface libre que du fond de la cuve. Le flux ne peut être considéré horizontal que vers le fond (l'approximation de Dupuit ne s'applique donc pas). Le resserrement des lignes vers l'aval traduit l'augmentation de la vitesse du fluide avec la réduction de la section d'écoulement (i.e., constance du débit).

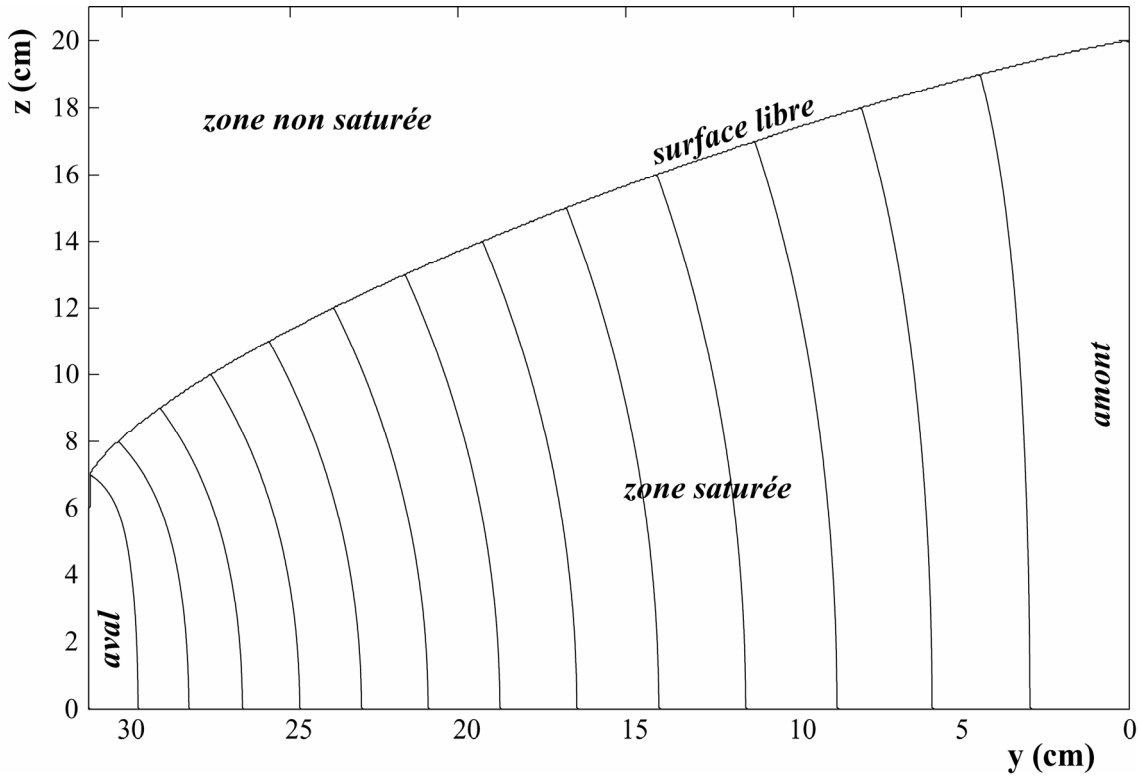


Figure 2.9. Surface libre et lignes isopotentielles pour un niveau amont de 20 cm et un niveau aval de 6 cm. La charge entre deux lignes de contour est de 1 cm. Noter la zone de fuite de 1 cm en $y = Y = 31$ cm.

2.2.3.f – Perméabilité

L'approximation de Dupuit, qui n'est pas appropriée à la résolution de l'écoulement bidimensionnel avec un fort gradient, peut cependant être utilisée pour déterminer une perméabilité moyenne. En effet, l'écart entre le débit mesuré en configuration "seepage" et le débit prédit par la formule de Dupuit est négligeable (Harr, 1962; Polubarinova-Kochina, 1962). En supposant donc que la hauteur piézométrique sur toute section transverse à l'écoulement est constante (ce qui revient à dire que la composante verticale de la vitesse est considérée quantité négligeable), la loi de Darcy devient:

$$Q = -S_T . \frac{\rho_f . g . k}{\eta} . \frac{\partial H(y)}{\partial y}$$

Compte tenu de l'équation de la section transverse (2.1), cela devient la forme différentielle:

$$\left(\frac{3}{106}.H^2 + 0,23.H\right).dH = -\frac{\eta}{\rho_f.g.k}.Q.dy$$

L'intégration donne:

$$\frac{1}{106}.H^3 + \frac{23}{200}.H^2 + \frac{\eta.Q}{\rho_f.g.k}.y + \kappa = 0$$

Les conditions aux limites $H(0) = H_{am}$ et $H(Y) = H_{av}$ imposent:

$$\kappa = -\frac{1}{106}.{H_{am}}^3 - \frac{23}{200}.{H_{am}}^2 = -\frac{1}{106}.{H_{av}}^3 - \frac{23}{200}.{H_{av}}^2 - \frac{\eta.Q}{\rho_f.g.k}.Y$$

Le débit est donc imposé par les niveaux amont et aval. L'expression de la perméabilité (en m^2) se déduit de l'égalité précédente:

$$k = \frac{\eta}{\rho_f.g}.\frac{Y.Q}{\frac{1}{106}.\left({H_{am}}^3 - {H_{av}}^3\right) + \frac{23}{200}.\left({H_{am}}^2 - {H_{av}}^2\right)} \qquad (2.11)$$

* * *

2.3 – MESURE DU POTENTIEL

2.3.1 – Electrodes

2.3.1.a – Généralités

Jusqu'au début du vingtième siècle, le potentiel spontané (méthode utilisée en prospection minière depuis la première moitié du 19e siècle) était mesuré entre de simples barres ou plaques de métal ou d'alliage (comme le cuivre, l'acier ou le laiton) directement plantées dans le sol. Ce type d'électrode a l'avantage d'un faible coût, d'une grande robustesse et d'une certaine facilité d'utilisation. Cependant, le fort contraste de conductivité entre le métal constituant l'électrode et le sol (d'une dizaine d'ordres de grandeur) génère une accumulation de charges électriques à l'interface sol / électrode, et donc un signal parasite de polarisation spontanée, sensible à tout changement du taux d'humidité ou de la température, auquel peut s'ajouter un signal intrinsèque dû à l'oxydation du métal de l'électrode (Clerc et al., 1998). Ces biais, d'au plus quelques dizaines de millivolts, ne peuvent être négligés que dans le cas de la prospection minière. En effet, les amas métalliques recherchés engendrent des signaux de plusieurs centaines de millivolts (Sato et Mooney, 1960), voire de plusieurs volts – Goldie (2002) rapporte ainsi un pic négatif d'une amplitude de 10,2 V sur le dépôt aurifère de la mine de Yanacocha (Pérou), sans que les mécanismes générateurs d'une telle

anomalie soient d'ailleurs bien compris.

Afin de s'affranchir de ces deux bruits instrumentaux, imprévisibles et non quantifiables, Schlumberger, en 1920, introduit le concept d'électrode impolarisable: l'élément métallique baigne dans une solution saline contenant l'ion métallique correspondant. Un élément poreux (par exemple de la céramique ou du bois) assure le contact entre le sol et la solution saline. Le contact entre le métal et le sol n'est ainsi plus direct mais passe par l'électrolyte: le contraste de résistivité est considérablement réduit, et les phénomènes de polarisation d'autant. Enfin, la solution saline étant à l'équilibre avec l'élément métallique, le potentiel de l'élément métallique est bien le même que dans la solution et que dans l'élément poreux en contact avec le sol.

Les électrodes impolarisables sont divisées en deux classes (Clerc et al., 1998). Celles dites du premier ordre contiennent le métal M et une solution sursaturée d'un sel métallique correspondant (M^{m+}, n X^{x-}). Lorsque le sel métallique est faiblement soluble, la solution est complétée avec un sel supplémentaire contenant des anions X^{x-}: les électrodes ainsi conçues sont dites du deuxième ordre. L'ajout de sel supplémentaire permet d'obtenir une conductivité suffisamment élevée (nécessaire pour maintenir le potentiel constant dans l'électrode). Parmi les électrodes du premier ordre, on trouve les électrodes Cu / $CuSO_4$, Cd / $CdCl_2$ et Cd / $CdSO_4$. Parmi les électrodes du deuxième ordre, Hg / Hg_2Cl_2, Ag / AgCl et Pb / $PbCl_2$, avec pour sel complémentaire NaCl ou KCl. L'électrolyte peut être laissé sous forme liquide, ou absorbé sur un solide comme l'argile. Lors de la mesure, comme des électrons circulent dans le circuit électrique liant le voltmètre aux éléments métalliques des deux électrodes, il se produit une réaction d'oxydation de l'élément métallique M à une des électrodes, et une réaction de réduction du sel métallique M^{m+} à l'autre électrode. La perte des ions métalliques par réduction est compensée tant que la solution saline reste en état de sursaturation.

2.3.1.b – Description

Compte tenu des expériences envisagées, il était nécessaire d'utiliser des électrodes de taille réduite, afin de minimiser au mieux les perturbations de l'écoulement. Les électrodes commerciales classiquement utilisées pour la prospection de terrain étaient par conséquent inadaptées – par exemple les PMS9000 de SDEC-France, de type Petiau (Petiau et Dupis, 1980; Petiau, 2000). En effet, compte tenu de leur diamètre (3 cm), l'hypothèse de ponctualité de la mesure, à l'échelle de la cuve, n'aurait pas été respectée: le problème unidimensionnel serait devenu tridimensionnel. D'autre part, des essais ont montré que ces électrodes relâchaient par diffusion une quantité de sel telle que les expériences de diffusion et d'advection de solution saline auraient été perturbées. Des électrodes spécifiques ont donc du être mises au point.

Pour éviter les potentiels dus aux contacts entre métaux (notamment au niveau du contact

entre le métal de l'électrode et le câble de raccordement au système d'acquisition), nous avons décidé de fabriquer des électrodes au cuivre / sulfate de cuivre. Ce couple est utilisé depuis longtemps en prospection géophysique (Petiau et Dupis, 1980). Afin de minimiser les perturbations, nous avons utilisé comme contenant des tubes capillaires de pyrex, de 1,25 mm de diamètre intérieur et de 4 mm de diamètre extérieur. Du fil de cuivre non verni de 0,25 mm de diamètre constitue l'élément métallique et la solution est une solution à saturation de sulfate de cuivre. Plusieurs prototypes ont été testés. Les deux difficultés principales de la mise au point ont été d'une part la question de l'élément poreux (extrémité "basse" du capillaire), et d'autre part la question de la fermeture de l'autre extrémité (dite "haute"), où le fil de cuivre sort du capillaire et est raccordé à un câble de branchement.

Le premier type de poreux testé était du bois de merisier. Des pastilles cylindriques de 6 mm de diamètre et de 6 mm de hauteur ont été évidées selon leur axe sur 3 mm afin d'y insérer le capillaire, auquel elles étaient ensuite fixées avec de la résine époxy (araldite). Si les poreux en bois conviennent pour les électrodes de terrain type PMS9000, ce n'était pas ici le cas: compte tenu des fortes variations de perméabilité d'un poreux à l'autre (dues à l'hétérogénéité du bois à l'échelle millimétrique), chaque électrode présentait une réponse différente pour une même sollicitation. De plus, ces bouchons tendaient à laisser fuir une trop grande quantité de solution saline.

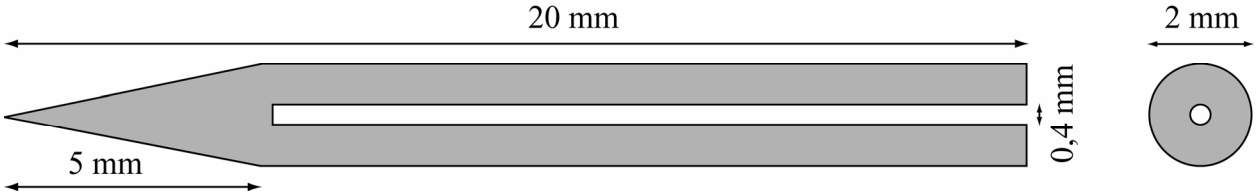


Figure 2.10. Schéma de la céramique poreuse SDEC 220.

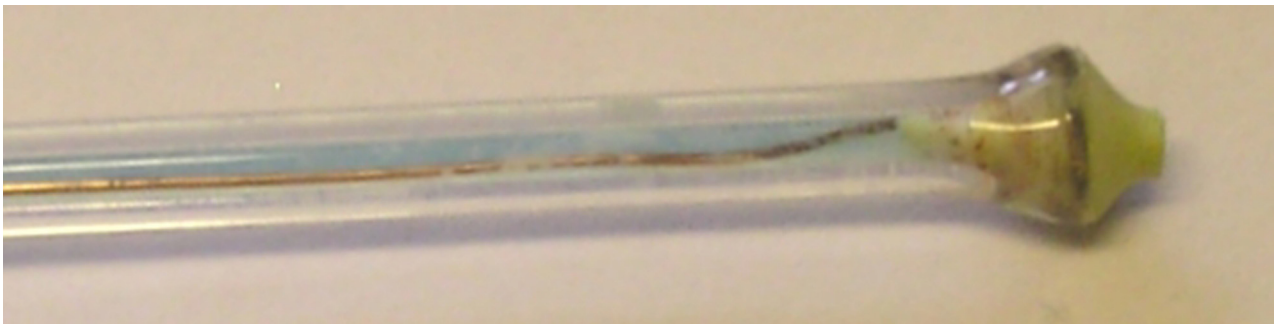


Figure 2.11. Détail des électrodes: bouchon poreux. La céramique poreuse est insérée dans l'extrémité du capillaire, préalablement évasée, puis collée avec de la résine époxy et sectionnée à 8 mm. Ce poreux assure le contact électrolytique entre le milieu extérieur et la solution de sulfate de cuivre (bleu), dans laquelle baigne le fil de cuivre de mesure du potentiel.

Des cylindres à extrémité conique de céramique poreuse (SDEC 220, figure 2.10) ont donc été adaptés pour servir d'éléments poreux. Ces céramiques, de taille de pore de 1,5 µm, ont

l'avantage d'être homogènes et d'avoir une faible conductivité hydraulique (5.10^{-9} $m.s^{-1}$), ce qui limite les pertes de solution. Le capillaire est déformé à chaud (1500 °C) afin d'évaser de façon conique une de ses extrémités, puis nettoyé au kerdane, à l'alcool et rincé à l'eau distillée. La céramique est insérée dans l'évasement, pointe vers le capillaire, puis collée avec de la résine époxy. Après séchage, la céramique est sectionnée de façon à ne garder qu'une longueur de 8 mm (figure 2.11). Compte tenu des résultats de divers tests, ce type de poreux a été retenu.

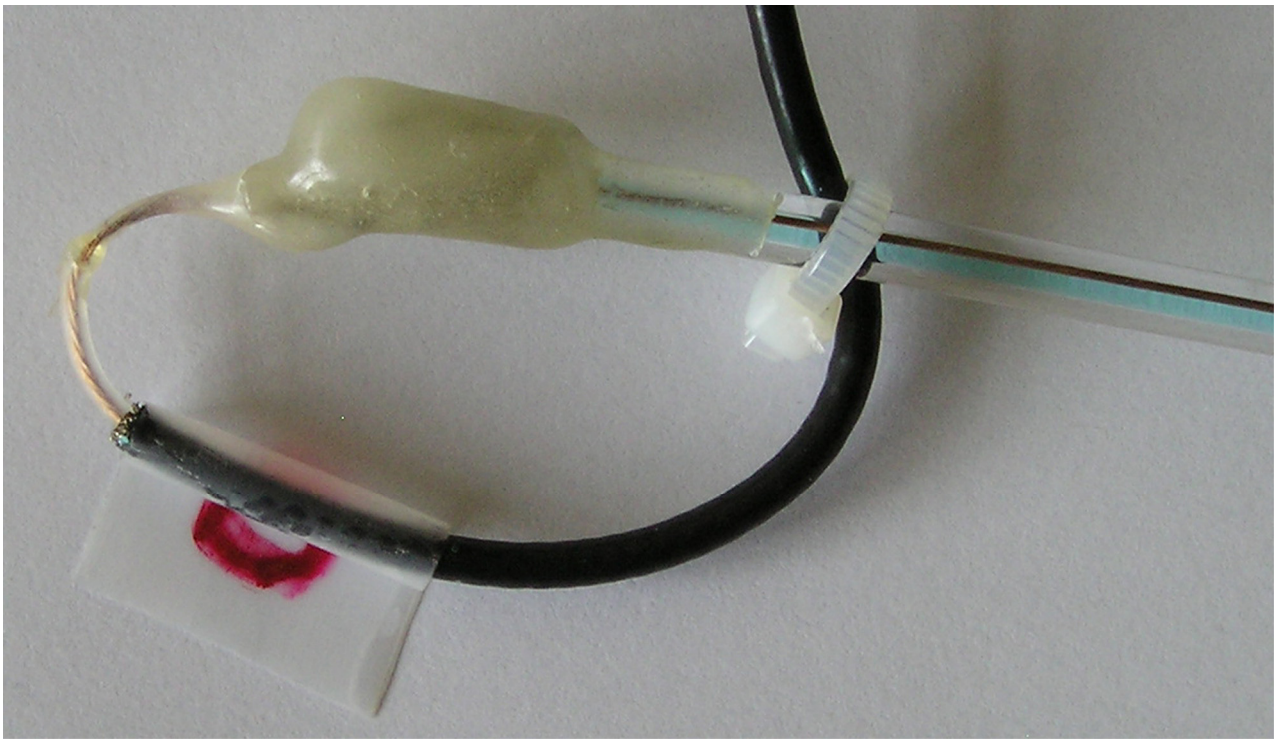


Figure 2.12. Détail des électrodes: extrémité supérieure. L'extrémité du capillaire est scellée hermétiquement à la paraffine. Le fil de cuivre est soudé au conducteur d'un câble coaxial de raccordement, dont le blindage est laissé à l'air libre. L'ensemble est protégé par une couche de résine époxy.

La seconde difficulté résidait dans la fermeture de l'extrémité de sortie du capillaire: le piégeage d'air doit être évité afin de prévenir l'oxydation du fil de cuivre, le bouchon doit être hermétique afin que le liquide ne fuie pas par gravité, et enfin le fil de cuivre doit être solidement fixé pour ne pas bouger. Après divers essais infructueux avec de la paraffine puis avec de la résine époxy, un bouchon à deux couches s'est révélé le plus stable et le plus solide. Le capillaire est donc maintenu extrémité poreuse vers le bas, puis rempli de solution de sulfate de cuivre. Le système est laissé 24 heures au repos, afin que la solution s'écoule et sature la céramique poreuse, puis de nouveau rempli. Le fil de cuivre, préalablement soudé au conducteur d'un câble coaxial (lequel est terminé à son autre extrémité par une prise BNC mâle), est nettoyé au kerdane et à l'alcool, puis est inséré dans le capillaire, et déformé de façon à entourer par deux fois l'extérieur de l'extrémité haute du capillaire, pour assurer la solidité de l'ensemble. Le volume du capillaire est complété si

nécessaire avec de la solution, et l'extrémité haute aussitôt scellée avec de la paraffine fondue. Lorsque le bouchon de paraffine est pris, il est taillé de façon à réduire son volume, puis une couche de résine époxy est déposée dessus, ainsi que sur le contact entre paraffine et capillaire, et sur le contact entre paraffine, fil de cuivre et isolant interne du câble coaxial. Le blindage du câble est laissé à l'air libre (figure 2.12). Après séchage complet, l'électrode est nettoyée.

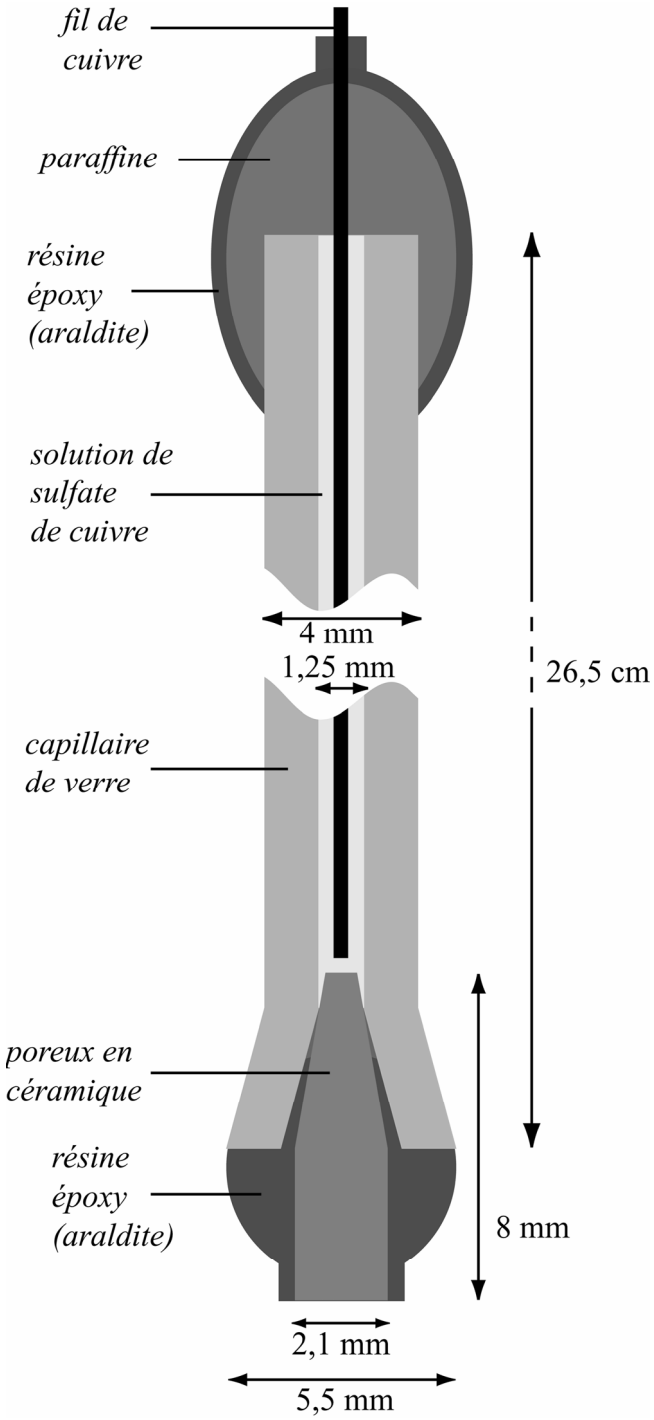


Figure 2.13. Schéma des électrodes. Un fil de cuivre baigne dans une solution saturée de sulfate de cuivre emplissant un capillaire de 4 mm de diamètre et de 26,5 cm de longueur. Le contact avec le milieu extérieur est assuré par une céramique poreuse scellée à la résine époxy. L'extrémité supérieure est hermétiquement scellée à la paraffine et protégée avec de la résine époxy pour éviter les fuites par gravité et l'oxydation du cuivre par l'air.

Le schéma de principe des électrodes est détaillé sur la figure 2.13. La figure 2.14 montre une de ces électrodes.



Figure 2.14. Electrode. Un fil de cuivre baigne dans une solution saturée de sulfate de cuivre emplissant un capillaire de verre. Le contact avec le milieu extérieur est assuré par une céramique poreuse. A l'autre extrémité, hermétiquement scellée, le fil est soudé au conducteur d'un câble coaxial, dont le blindage est laissé à l'air libre, et terminé par une prise BNC mâle.

Les électrodes sont stockées dans une solution sursaturée de sulfate de cuivre pour éviter qu'elles ne sèchent.

2.3.2 – Enregistrement des données

Les signaux sont enregistrés à l'aide d'une centrale d'acquisition Agilent 34970A (figure 2.15) sur laquelle sont montés deux multiplexeurs Agilent 34901A. Chaque multiplexeur comporte 22 canaux, dont 20 permettent de mesurer des différences de potentiel, et peut scanner jusqu'à 60 voies par seconde. Compte tenu des valeurs maximales mesurées lors des expériences (au plus 50 mV), la précision des multiplexeurs sur les différences de potentiel est de ± 0,01 %, la numérisation se faisant sur 16 bits sur la plage de valeurs ± 100 mV. Un thermocouple relié à l'un des multiplexeurs permet de mesurer en continu la température de la pièce. La centrale communique avec un PC par l'intermédiaire d'un câble RS-232. Les instructions pour la centrale, l'affichage et

l'enregistrement des données sont gérés par le logiciel Agilent BenchLink DataLogger.



Figure 2.15. Datalogger et PC. Les signaux mesurés par les électrodes sont numérisés par la centrale Agilent 34970A (à gauche) équipée de deux multiplexeurs Agilent 34901A, puis transmis par câble RS-232 à un PC, qui les affiche et les enregistre.

Un panneau de raccordement a été construit (figure 2.16) pour relier les électrodes aux multiplexeurs. Ce panneau comporte 30 voies: la face avant permet de brancher les prises BNC des électrodes; les coaxiaux associés à ces voies sont branchés sur les multiplexeurs. Ce dispositif permet donc de changer les canaux sur lesquels sont branchées les électrodes sans à chaque fois reconfigurer les branchements des câbles sur les multiplexeurs. Les blindages de tous les câbles coaxiaux sont connectés à la partie métallique du panneau, laquelle est mise à la masse.

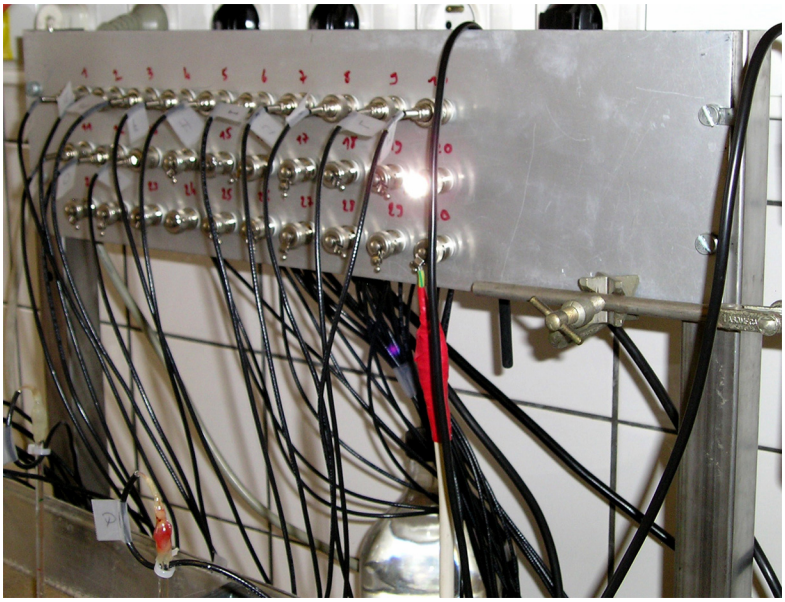


Figure 2.16. Panneau de branchement. Les électrodes sont raccordées sur la face avant du panneau à des prises BNC femelles correspondant aux différentes voies des multiplexeurs de la centrale d'acquisition (raccordements sur la face arrière). Les blindages de tous les câbles coaxiaux sont raccordés au panneau qui est mis à la masse.

L'impédance d'entrée des multiplexeurs a été réglée sur la valeur "haute". En effet, lors des mesures, on cherche à mesurer la tension ΔV aux bornes d'une résistance R_M traversée par un courant I_M. Le voltmètre branché en parallèle sur cette résistance consomme le courant $I_V = \Delta V.R_V^{-1}$, où R_V est la résistance interne du voltmètre. Pour que le voltmètre influe le moins possible sur le courant "naturel", il est donc nécessaire que la résistance R_V soit très grande devant la résistance R_M. La résistance des sols et roches (i.e., R_M) pouvant atteindre plusieurs milliers d'ohms, il est donc nécessaire que la résistance interne du voltmètre soit de plusieurs dizaines de millions d'ohms.

2.3.3 – Tests

2.3.3.a – Comparaison avec les électrodes PMS9000 (SDEC)

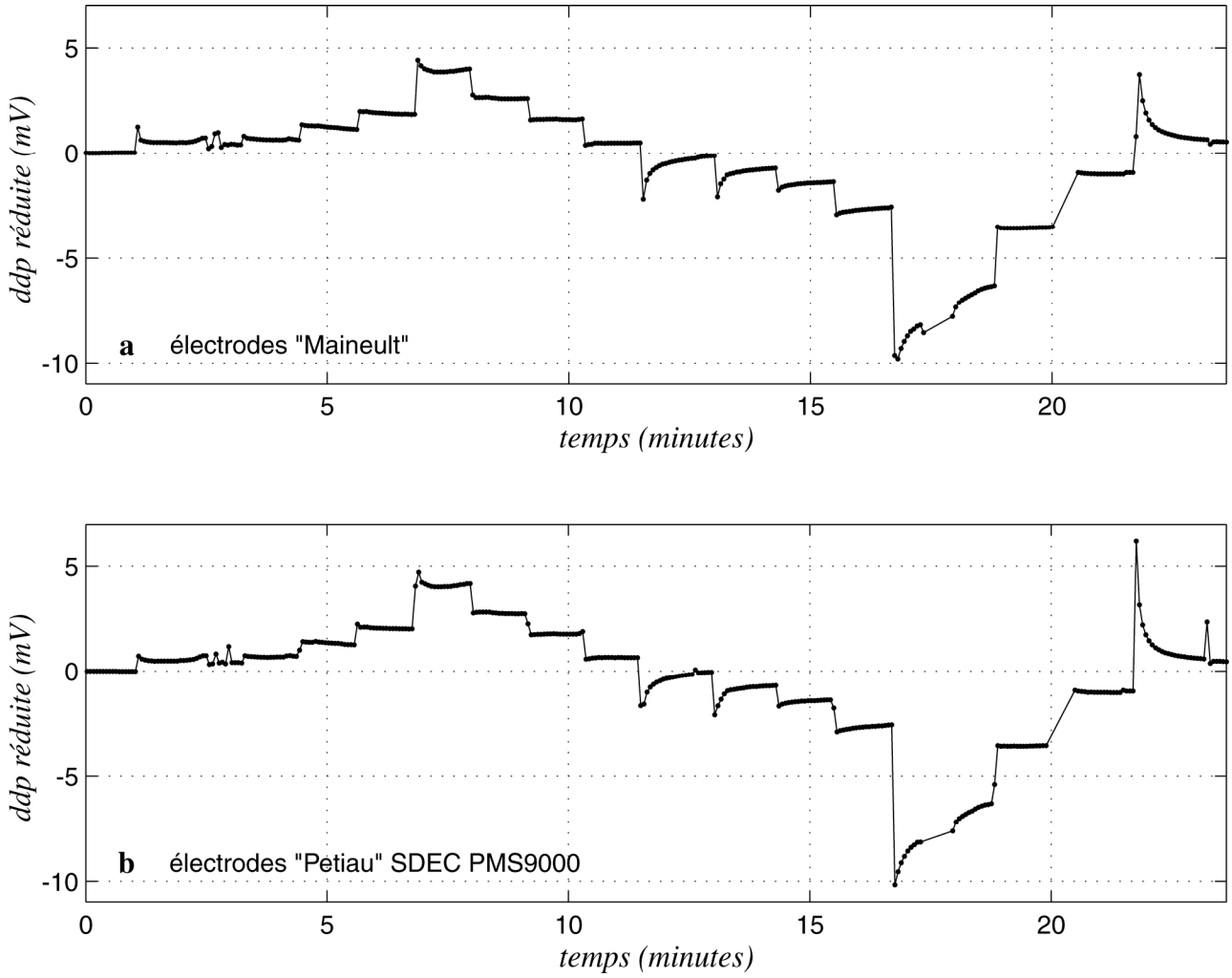


Figure 2.17. Comparaison des électrodes avec les électrodes SDEC PMS9000. a: réponse d'un couple d'électrodes; **b**: réponse d'un couple d'électrodes SDEC PMS9000 (type "Petiau" au plomb / chlorure de plomb). Les deux couples mesurent la différence de potentiel (ddp) entre deux lignes isopotentielles, dont le potentiel est imposé par un générateur de basse tension stabilisée et que l'on fait varier au cours du temps. L'identité des réponses permet de conclure à la validité des électrodes développées.

Afin de valider les électrodes, la réponse d'un couple à une différence de potentiel imposée à été comparée avec celle donnée par un couple d'électrodes au plomb / chlorure de plomb – chlorure de sodium SDEC-PMS9000. Un bac de 30 cm de long et de 20 cm de largeur a été rempli de 8 mm d'eau courante (conductivité 30 $mS.m^{-1}$). Un générateur de tension stabilisée impose une différence de potentiel entre deux fiches situées au centre du bac et espacées de 1 cm dans le sens de la longueur (approximativement entre –1 et +1 V). Deux électrodes PMS9000 ont été disposées de part et d'autre du bac, à 3 mm du fond, 10 cm des bords long et 1 cm des bords courts, et deux électrodes leur ont été accolées, de façon à ce que chacune soit située sur la même équipotentielle que son homologue PMS9000. La figure 2.17 montre les différences de potentiel enregistrées pour une tension centrale variable (les différences de potentiel sont réduites de leur valeur initiale). Les réponses des deux couples étant identiques, les électrodes sont validées.

2.3.3.b – Identité des réponses entre les électrodes

Lorsque toutes les électrodes sont placées dans un Becher de solution conductrice, le signal entre chaque électrode et une électrode de référence donnée est constant (à une échelle de plusieurs heures), mais non nul, et propre à chaque couple. Autrement dit, chaque électrode a un potentiel intrinsèque s'écartant légèrement du potentiel théorique de l'électrode Cu / $CuSO_4$. Ces écarts peuvent s'expliquer par le fait qu'aucune des électrodes n'est strictement identique aux autres, et ce par construction (différence dans le fil de cuivre, le poreux, la soudure entre le fil de cuivre et le câble coaxial, etc...). Par conséquent, avant toute mesure, il est nécessaire d'enregistrer après stabilisation et à vide (c'est-à-dire lorsque aucune source de tension ne joue), afin de déterminer les offsets par rapport au zéro de chaque couple. Cet offset est ensuite systématiquement soustrait du signal pour obtenir les différences de potentiel "vraies", qualifiées par la suite de différences de potentiel réduites.

Afin de vérifier la similarité des réponses des électrodes, celles-ci ont été disposées dans la cuve remplie de sable et mise en eau courante. Par groupes de six, elles ont été disposées sur la ligne y = 15 cm et z = 8 cm (voir figure 2.3), espacées chacune de 2 cm. Une électrode de référence est placée dans le réservoir A. Une tension variable est imposée entre les deux réservoirs A et B à l'aide d'un générateur de basse tension stabilisée, afin de générer une différence de potentiel entre la ligne des électrodes (qui est théoriquement une ligne isopotentielle) et la référence. La figure 2.18 montre les différences de potentiel mesurées, réduites de leur valeur initiale. Les réponses sont globalement similaires, ce qui confirme la validité des électrodes. Les dérives temporelles linéaires observées, propres à chaque couple d'électrodes, peuvent s'expliquer par le fait que l'équilibre entre les électrodes et le milieu n'était pas encore atteint avant le début de l'expérience – cet équilibre est habituellement atteint au bout de 48 heures environ après la mise en place des électrodes.

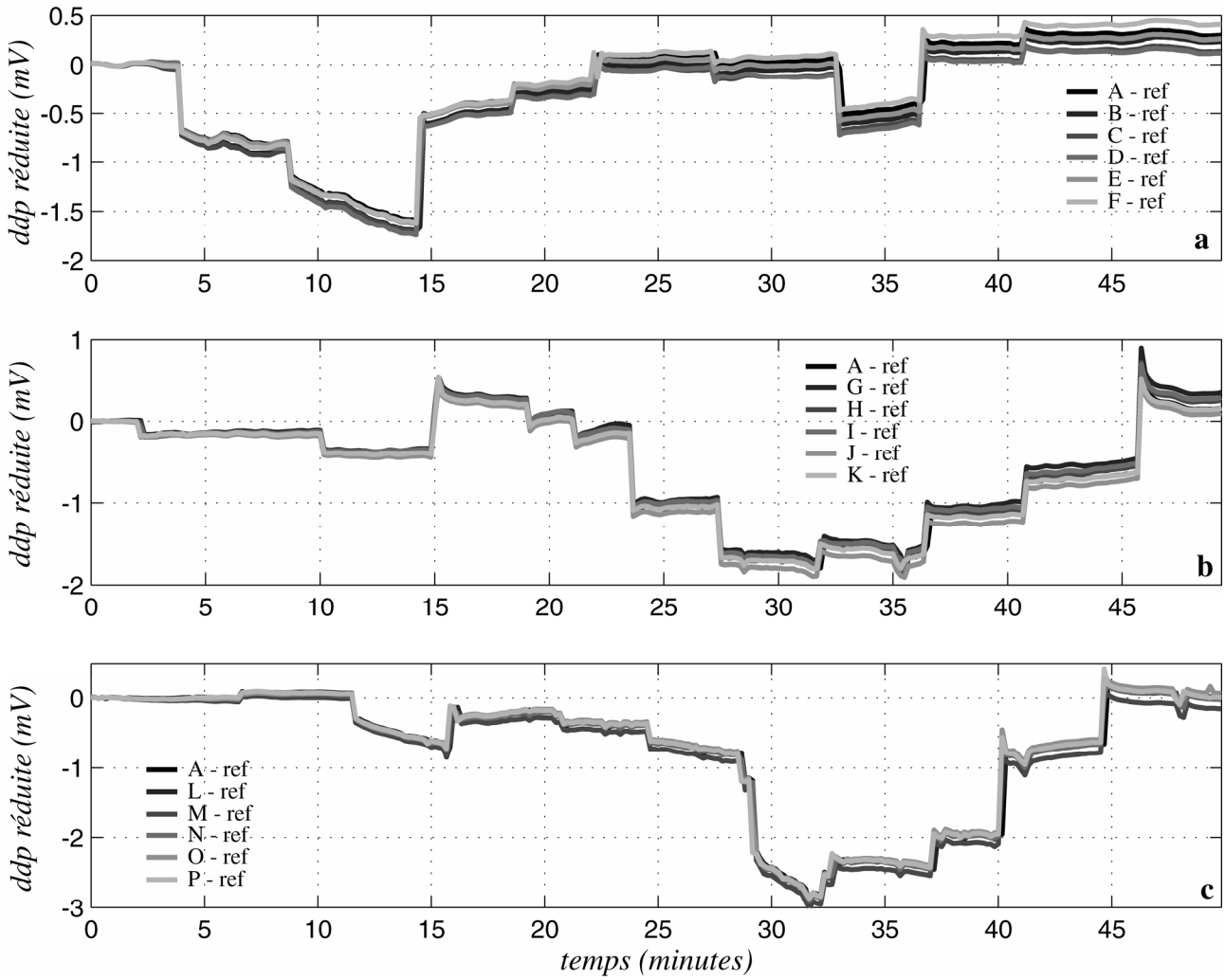


Figure 2.18. Vérification de la similarité des réponses des différentes électrodes. Les électrodes ont été disposées par groupes de six (A, B, C, D, E et F (**a**); A, G, H, I, J, K (**b**); A, L, M, N, O, P (**c**)) dans la cuve remplie de sable et mise en eau courante, sur la ligne y = 15 cm et z = 8 cm (*voir figure 2.3*), espacées chacune de 2 cm. Une électrode de référence est placée dans le réservoir A. Une tension variable est alors imposée entre les deux réservoirs A et B à l'aide d'un générateur de basse tension stabilisée, créant une différence de potentiel entre la ligne des électrodes, isopotentielle, et la référence. Les différences de potentiel (ddp) observées, globalement similaires, confirment la validité des électrodes, les dérives temporelles linéaires observées, propres à chaque couple d'électrodes, s'expliquant par le fait que l'équilibre entre les électrodes et le milieu n'était pas encore atteint avant le début de chaque expérience.

2.3.3.c – Bruit courte-période

La figure 2.19 montre un exemple du bruit à courte période (c'est-à-dire de l'ordre de l'heure) affectant un couple d'électrodes lors d'une expérience dans la cuve, pour un signal échantillonné à deux points par minute. L'amplitude crête-à-crête du bruit (entendu comme l'écart au signal lissé, ici avec un filtre de Savitzky-Golay d'ordre 1 sur une fenêtre de 201 points) est d'environ 0,1 mV. Etant donné la distribution parfaitement gaussienne de la variation de la différence de potentiel autour de la tendance, ce bruit est un bruit aléatoire pouvant être filtré. L'écart-type moyen sur quelques heures est de 0,05 mV.

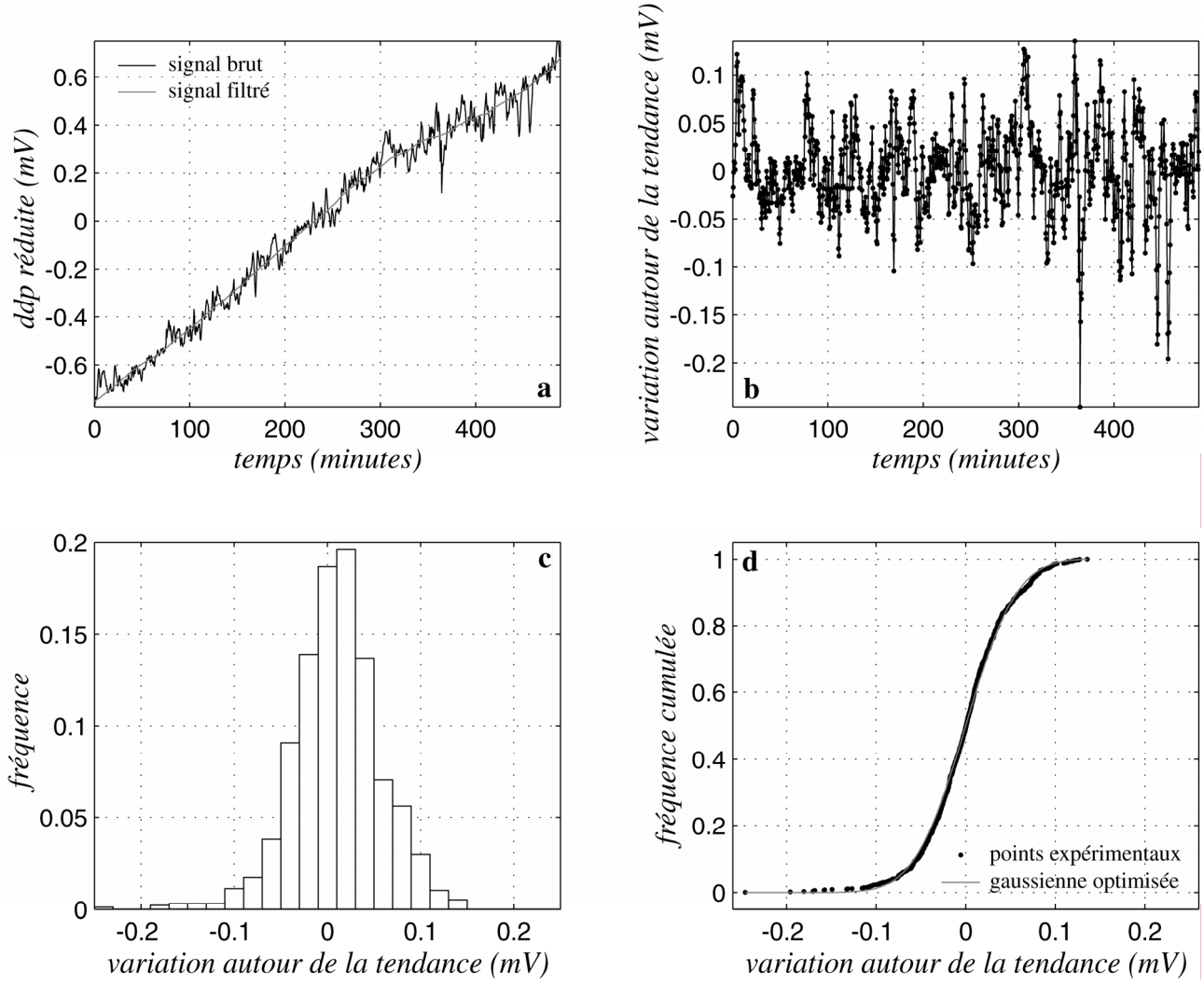


Figure 2.19. Etude du bruit à courte période. **a**: signal brut échantillonné à deux points par minute (*noir*) et signal filtré avec un filtre de Savitzky-Golay (*gris*); **b**: différence entre signal brut et signal filtré; **c**: distribution de cette différence; **d**: distribution cumulative de cette différence (*noir*) et distribution gaussienne optimisée correspondante (*gris*). La concordance entre distribution expérimentale et distribution gaussienne permet de confirmer le caractère aléatoire du bruit courte période affectant les électrodes. Le niveau de bruit (écart-type) peut être estimé à cette échelle à une cinquantaine de microvolts.

2.3.3.d – Bruit longue-période: variations diurnes

Pour étudier les variations du signal sur plusieurs jours, les électrodes ont été disposées dans la cuve (remplie de sable et mise en eau à niveau constant), et une électrode de référence a été placée dans le réservoir A, simulant ainsi les conditions normales des expériences. Après atteinte de l'équilibre chimique et mécanique, les différences de potentiel ont été enregistrées sur une dizaine de jours. La figure 2.20 montre leur évolution, celle de la température ambiante et celle de l'intensité du champ magnétique à l'Observatoire magnétique de Chambon-la-Forêt. De fortes oscillations diurnes sont observées, très corrélées avec la température ambiante (si ces oscillations étaient corrélées avec le champ magnétique, l'effet d'induction serait, compte tenu de la distance inter-électrodes, de plus de 100 mV par kilomètre, ce qui est absurde). Les deux électrodes en

(0,12,8) cm et (–6,26,5) cm, présentant un comportement erratique, n'ont pas été utilisées par la suite.

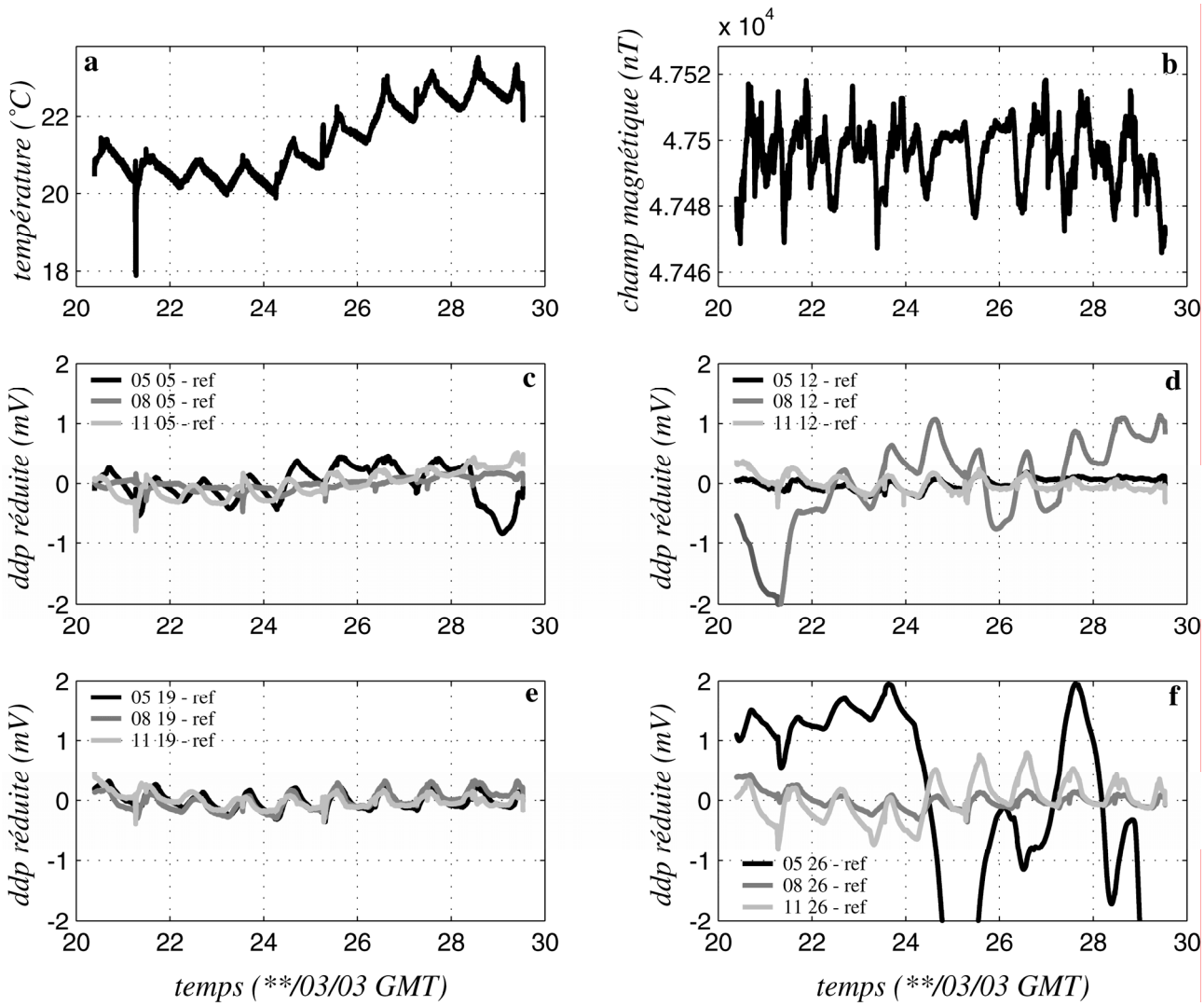


Figure 2.20. Etude des variations journalières. a: température ambiante; **b**: intensité du champ magnétique à l'observatoire magnétique de Chambon-la-Forêt; **c**, **d**, **e**, **f**: différences de potentiel (ddp) entre électrodes et référence pour la cuve mise en eau et au repos; le premier chiffre correspond à la coordonnée *z*, le second à la coordonnée *y* de l'électrode; les électrodes *z* = 5 (resp. 8, 11) cm sont à *x* = –6 (resp. 0, 6) cm (*voir figure 2.3*), la référence étant placée dans le réservoir amont. Les ddp semblent très fortement corrélées avec la température. Les électrodes à comportement anormal (comme 08 12 ou 05 26) n'ont pas été utilisées par la suite.

Les figures 2.21 et 2.22 montrent le détail de la corrélation entre température et différence de potentiel pour une électrode donnée lors de l'expérience de diffusion (voir section 4.1). Le diagramme croisé entre variation de différence de potentiel et variation de température montre une relation grossièrement linéaire, de pente 0,56 mV par degré Celsius. Les coefficients mesurés sur d'autres couples sont du même ordre de grandeur, valeur comparable aux coefficients de correction de température donnés par Petiau et Dupis (1980). S'il existe une relation entre variation de différence de potentiel et variation du champ magnétique, celle-ci est d'un ordre secondaire, ce qui n'est pas forcément le cas à l'échelle du terrain (e.g., Marquis et al., 2002).

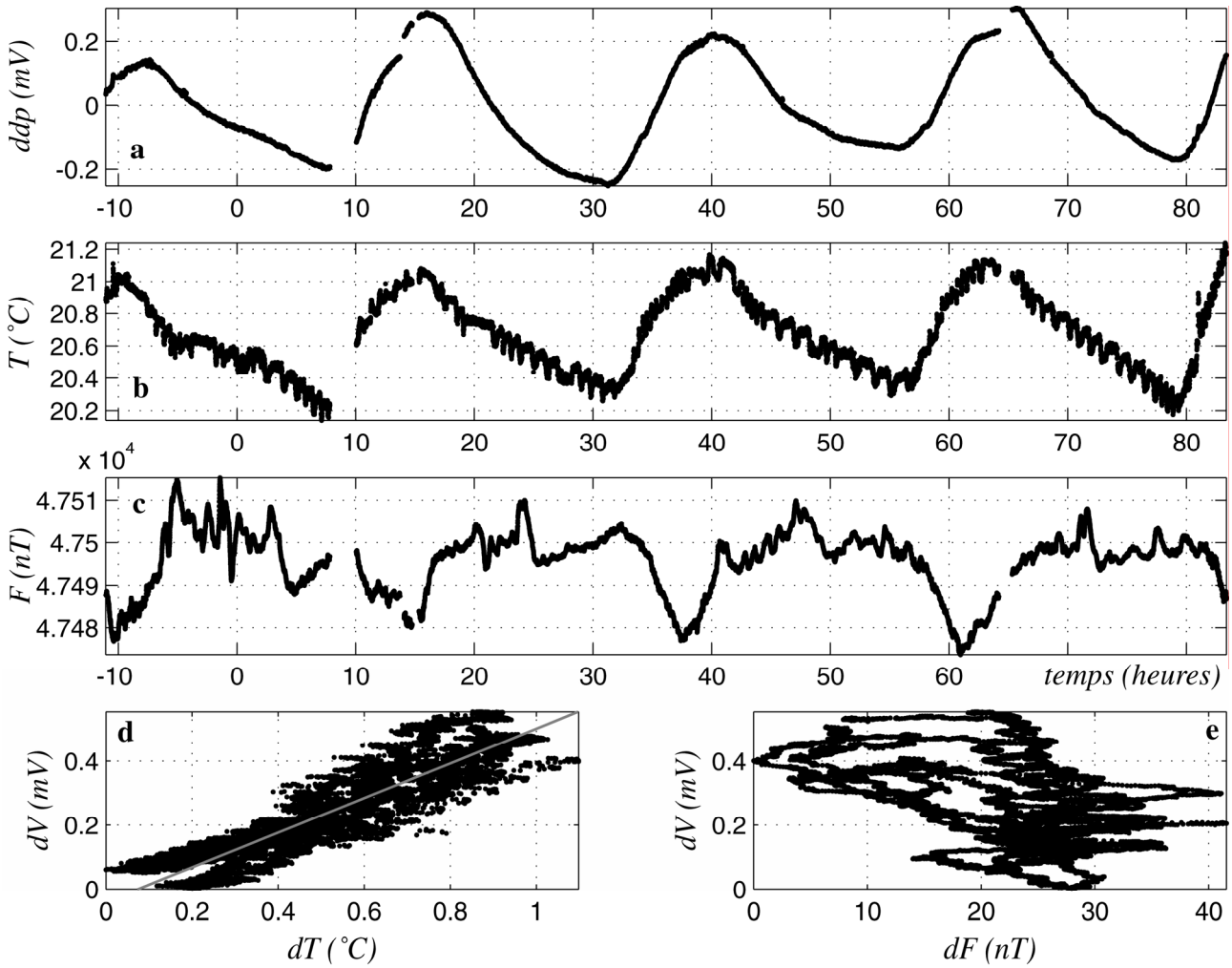


Figure 2.21. Etude de la dépendance en température sur un couple d'électrode, détail de l'expérience de diffusion: différence de potentiel (ddp) entre l'électrode (–6,12,5) et la référence placée dans le réservoir A (*voir section 4.1*)). **a**: ddp réduite de sa valeur moyenne; **b**: température ambiante; **c**: intensité du champ magnétique à l'observatoire magnétique de Chambon-la-Forêt; **d**: diagramme croisé entre variation de ddp et variation de température; **e**: diagramme croisé entre variation de ddp et variation d'intensité du champ magnétique. La relation entre ddp et température est grossièrement linéaire, de pente 0,56 mV par degré Celsius, valeur comparable aux coefficients de correction de température donnés par Petiau et Dupis (1980). Le temps 0 correspond au 7 mars 2003 à 00h00 GMT.

Cet effet de la température sur les électrodes est variable selon les couples (voir figure 2.20). Etant donné la difficulté de calibrer la réponse en température de tous les couples possibles, il a été décidé de ne pas corriger les enregistrements des effets de la température. Les expériences n'ont donc été menées que lorsque les variations journalières de température étaient faibles – ce qui exclut, à Strasbourg, une période allant de la fin du printemps au début de l'automne, où les variations de température dans la journée peuvent atteindre plus d'une dizaine de degrés. La température était systématiquement enregistrée, même pour des expériences de quelques heures, une trop forte variation pouvant expliquer l'existence d'offset sur les différences de potentiel entre le début de l'expérience et sa fin – c'est-à-dire après retour à l'équilibre. Les expériences pour lesquelles la température variait de plus d'un degré et demi n'ont pas été considérées.

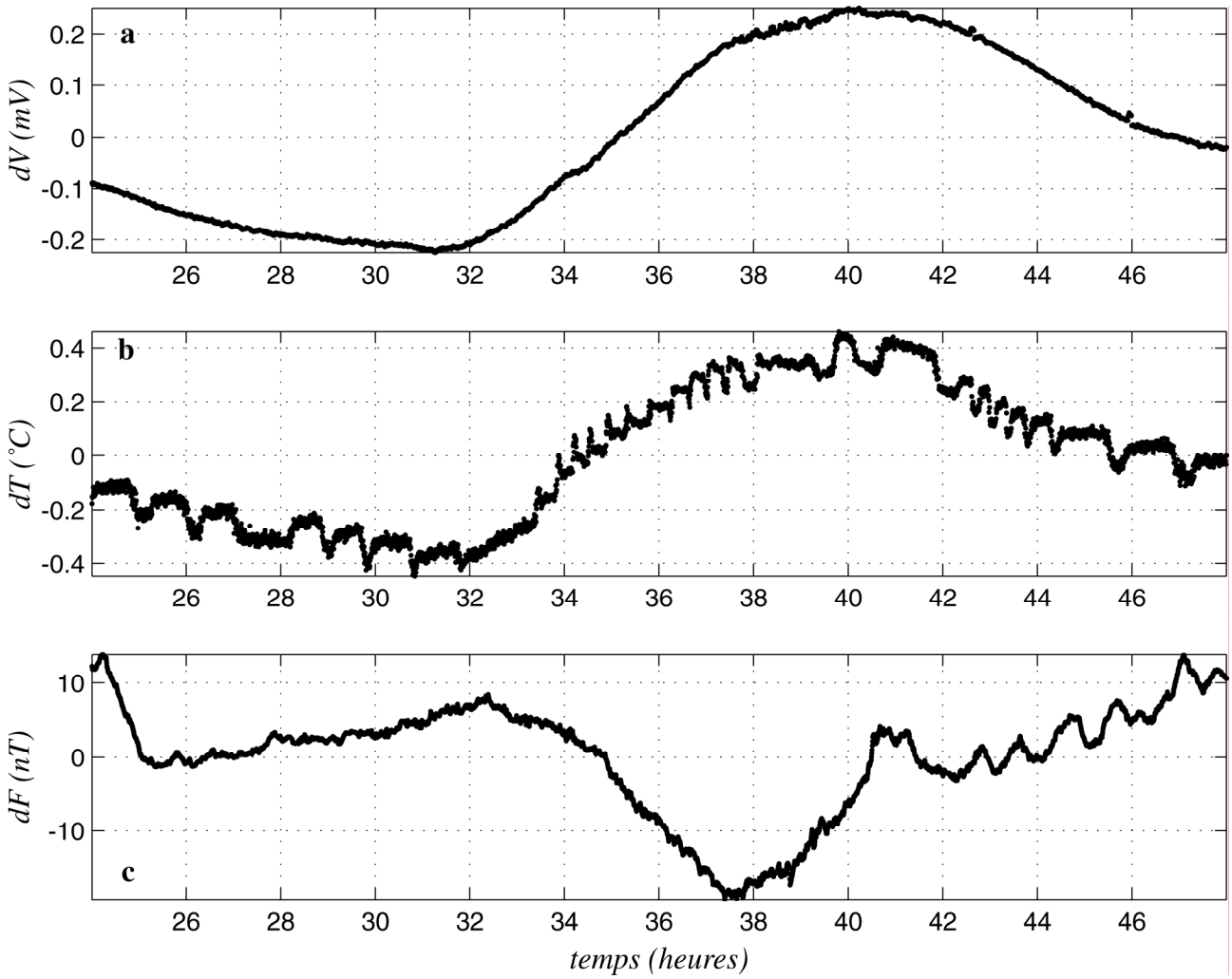


Figure 2.22. Détail des données de la figure 2.21. a: variation de la différence de potentiel (ddp), réduite de sa valeur moyenne, entre l'électrode (–6,12,5) et la référence placée dans le réservoir A (*voir section 4.1*)); **b**: variation de la température ambiante; **c**: variation de l'intensité du champ magnétique à l'observatoire magnétique de Chambon-la-Forêt. Le temps 0 correspond au 7 mars 2003 à 00h00 GMT.

2.3.3.e – Effet des réactifs

Afin de vérifier que les solutions utilisées (NaCl, KCl, HCl, NaOH, $KMnO_4$, $FeCl_2$) n'influencent pas les électrodes, deux tests ont été effectués. Un couple d'électrode est d'abord placé dans un Becher d'eau distillée. Une petite quantité de solution saturée est ensuite ajoutée. La différence de potentiel enregistrée subit une variation transitoire de quelques dizaines de microvolts juste après l'injection, et revient à son niveau initial. Les deux électrodes sont ensuite placées dans deux Becher différents mis en contact par un pont d'eau. Une petite quantité de solution saturée est injectée dans un des deux Becher. La différence de potentiel subit un offset d'au plus quelques dizaines de microvolts au moment de l'injection. Cet offset, constant, peut s'expliquer par la variation du potentiel chimique entre les deux Becher. La constance de cet offset permet de supposer l'absence de réactions au niveau du bouchon poreux entre le sulfate de cuivre de l'électrode et les réactifs. Compte tenu de sa très faible amplitude, ce type d'offset a été négligé dans

la modélisation des expériences des chapitres 3, 4 et 5.

* * *

2.4 – MATERIAU POREUX: SABLE DE HAGUENAU

De même que nous avons choisi un dispositif à surface libre pouvant être uni-, bi-, voire tri-dimensionnel, afin de se rapprocher des conditions rencontrées sur le terrain, nous avons délibérément choisi d'effectuer les mesures expérimentales sur un matériau naturel. Si les matériaux synthétiques, telles les billes de verre, permettent de contrôler la géométrie du matériau et sa granulométrie, ceux-ci ne se prêtent pas à la comparaison avec les mesures de terrain. Par exemple, les coefficients électrocinétiques des billes de silice sont plusieurs fois supérieurs à ceux des sables ou des grès broyés (voir section 1.3).

2.4.1 – Origine et composition

Le sable utilisé, dit S4, est un sable naturel provenant d'une gravière située près de Haguenau (Bas-Rhin, France), constitué de quartz, contenant environ 2 à 3 % de micas noirs (biotite en mai 2002, avant les expériences; chlorite en mai 2004) et moins de 1 % de muscovite. Les grains de quartz présentent une forme globalement arrondie. L'examen à la loupe binoculaire révèle la présence de grains hyalins, de grains recristallisés sur les bords (facettes de recristallisation), et de quelques grains colorés peu nombreux, beiges, rouges, verts ou noirs. Ces derniers, souvent usés, peuvent contenir des bulles, des inclusions (notamment de chlorite), et être troués ou attaqués. Ce sable ne réagit pas à l'acide acétique, ce qui exclut la présence de carbonates.

Le fait d'avoir conservé la phase mineure constituée par les micas pourra par la suite apparaître surprenant au lecteur, compte tenu de son effet sur certains résultats expérimentaux. A vrai dire, nous n'imaginions pas, au début des expérimentations, l'importance de leur action. Lorsque nous avons pris conscience de celle-ci, nous ne disposions plus du temps nécessaire pour refaire les manipulations sur un sable à 100 % de quartz – matériau par ailleurs relativement rare à l'état naturel.

2.4.2 – Distribution de taille de grain

Les caractéristiques de la distribution de taille de grain du sable S4 ont été étudiées par Saïdi et al. (2003), par analyse de lames minces (figure 2.23). La population étudiée comptait 563 grains.

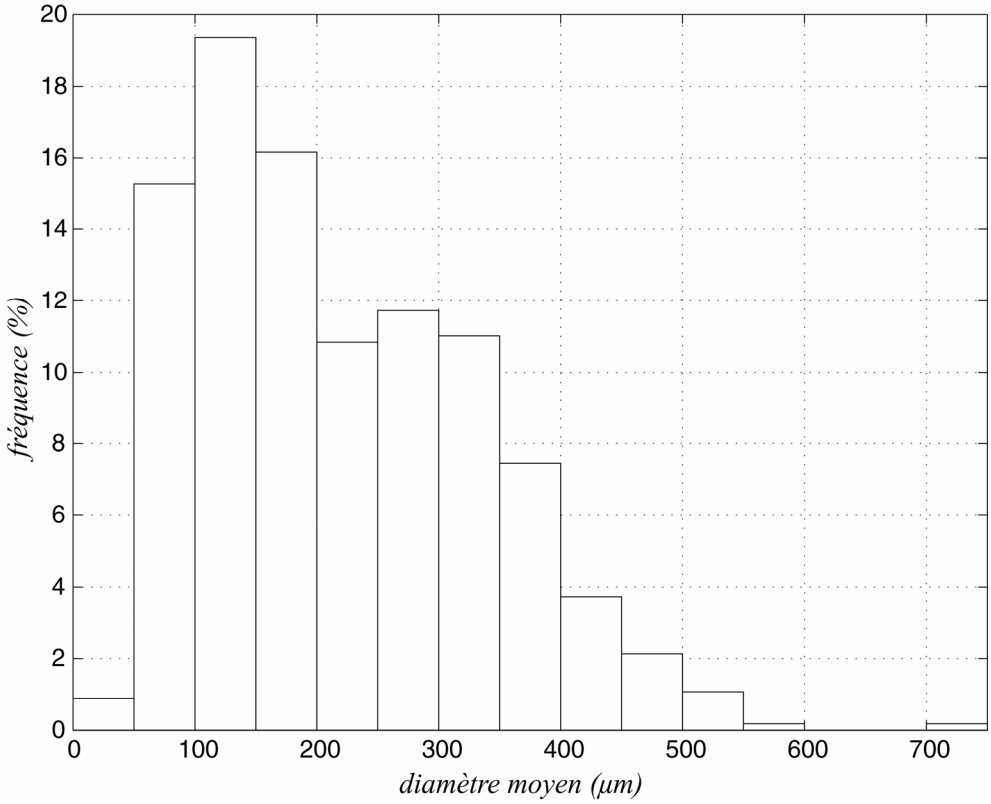


Figure 2.23. Distribution du diamètre de Ferret moyen du sable S4. La distribution a été établie par Saïdi et al. (2003) sur une lame mince comptant 563 grains. La moyenne est de 218 µm, l'écart-type de 116 µm et la médiane de 195 µm.

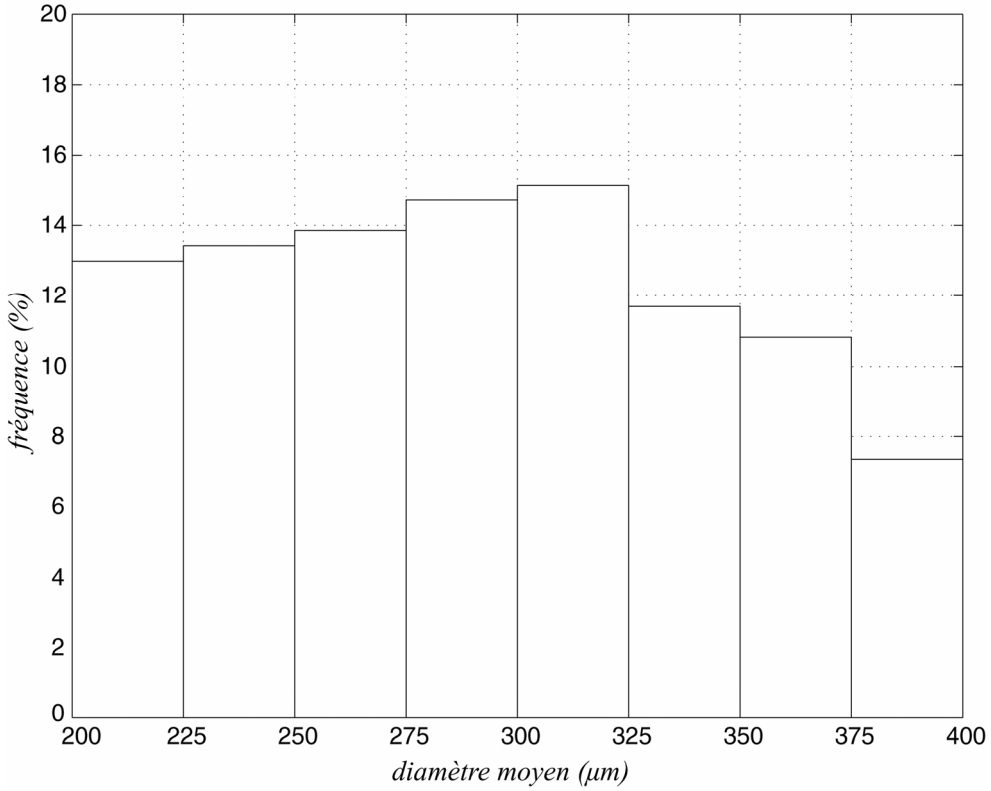


Figure 2.24. Distribution du diamètre de Ferret moyen du sable S4 modifié. La distribution a été obtenue par réduction des données de Saïdi et al. (2003) sur l'intervalle de granulométrie compris entre 200 et 400 µm. La moyenne est de 292 µm, l'écart-type de 55 µm et la médiane de 291 µm.

En définissant la taille de chaque grain comme la moyenne de dix intercepts de Ferret répartis régulièrement sur le cadran multipliée par le facteur stéréologique 3/4, la taille moyenne est de 218 μm (écart-type 116 μm); la taille médiane de 195 μm, la valeur minimale de 43 μm et la valeur maximale de 707 μm. Le facteur de forme moyen des grains est de 0,66, d'où une quasi-sphéricité.

Le sable S4 original a été tamisé pour conserver les grains compris entre 200 et 400 μm, puis lavé afin d'éliminer les poussières et les résidus argileux. Le sable ainsi obtenu est dit S4 modifié (S4M). En réduisant les données de Saïdi et al. (2003) à l'intervalle 200 – 400 μm (soit 231 grains), la taille moyenne est de 292 μm (écart-type 55 μm) et la taille médiane de 291 μm. La distribution obtenue peut être considérée homogène (figure 2.24). Définissant l'hétérogénéité comme le rapport de l'écart-type de la distribution sur sa moyenne (Bernabé et Bruderer, 1998), le degré d'hétérogénéité de ce sable est d'environ 0,2 (en supposant un tassement uniforme).

2.4.3 – Porosité

La méthode de la double pesée a été utilisée pour estimer la porosité du sable φ. Notant M_{sat} la masse du sable saturé, M_{sec} la masse du sable sec, ρ_{eau} la masse volumique de l'eau et v le volume du sable saturé, la porosité est donnée par $\varphi = \rho_{eau}^{-1}.v^{-1}.(M_{sat} - M_{sec})$. La porosité du sable S4M non compacté est d'environ 36,6 %, avec un écart-type de 0,1 % (tableau 2.1).

M_{sec} (g)	M_{sat} (g)	v (cm^3)	φ (%)
157,1	193,7	100	36,6 %
156,6	193,1	100	36,5 %
154,7	191,4	100	36,7 %
156,7	193,3	100	36,6 %
154,9	191,7	100	36,8 %

Tableau 2.1. Résultats de la double pesée sur le sable S4 modifié.

La porosité d'un assemblage aléatoire de sphères identiques est légèrement inférieure à 40% (voir par exemple Coelho et al., 1997, et références citées). Compte tenu de la faible étendue de l'intervalle de granulométrie du sable S4M (i.e., 200–400 μm) et de la valeur du facteur de forme permettant de supposer une quasi-sphéricité, le résultat obtenu est conforme à cette valeur.

2.4.4 – Perméabilité

La perméabilité du sable S4 modifié a été estimée avec un perméamètre à colonne. Une différence de charge hydraulique ΔH est imposée entre les deux extrémités d'une colonne de sable

verticale de longueur l et de section S, de façon à générer un écoulement darcien. Le débit Q à travers la section est déterminé en mesurant le temps t pour qu'un volume d'eau v ait traversé la colonne. Pour s'affranchir de l'effet du perméamètre, on définit la conductance hydraulique comme le produit $Q.\Delta H^{-1}$. La conductance intrinsèque du perméamètre Π_p est déterminée en mesurant le débit pour un différentiel de charge donné lorsque la cellule est remplie uniquement d'eau. La conductance du sable Π_s est alors calculée par la relation $\Pi_s^{-1} = \Pi_p^{-1} - \Pi_m^{-1}$ où Π_m est la conductance effectivement mesurée. La perméabilité du sable est calculée par la loi de Darcy, soit $k = \eta.\rho_{eau}^{-1}.g^{-1}.\Pi_s.l / S$. Les mesures donne une valeur d'environ 20 ± 1 D. (tableau 2.2).

ΔH (cm)	l (cm)	Q (cm^3.s^{-1})	Π_m (cm^2.s^{-1})	Π_s (cm^2.s^{-1})	k (D)
8,22	8,9	0,318	3,97 10^{-2}	4,47 10^{-2}	20,9
8,22	8,9	0,316	3,84 10^{-2}	4,43 10^{-2}	20,8
6,85	8,9	0,258	3,77 10^{-2}	4,33 10^{-2}	20,3
6,85	8,9	0,256	3,74 10^{-2}	4,30 10^{-2}	20,1
5,48	8,9	0,202	3,69 10^{-2}	4,23 10^{-2}	19,8
5,48	8,9	0,202	3,69 10^{-2}	4,23 10^{-2}	19,8
4,11	8,9	0,146	3,56 10^{-2}	4,06 10^{-2}	19,0
4,11	8,9	0,146	3,56 10^{-2}	4,06 10^{-2}	19,0
8,22	9,0	0,311	3,78 10^{-2}	4,35 10^{-2}	20,6
8,22	9,0	0,312	3,79 10^{-2}	4,37 10^{-2}	20,7
6,85	9,0	0,252	3,68 10^{-2}	4,22 10^{-2}	20,0
6,85	9,0	0,255	3,72 10^{-2}	4,27 10^{-2}	20,2
5,48	9,0	0,198	3,61 10^{-2}	4,13 10^{-2}	19,6
5,48	9,0	0,199	3,63 10^{-2}	4,16 10^{-2}	19,7
4,11	9,0	0,137	3,33 10^{-2}	3,77 10^{-2}	17,9
4,11	9,0	0,139	3,37 10^{-2}	3,82 10^{-2}	18,1

Tableau 2.2. Détermination de la perméabilité du sable S4 modifié au perméamètre à colonne (*diamètre de la section: 5 cm; conductance du perméamètre: 0,288 cm^2.s^{-1}*).

La perméabilité ainsi déterminée sur du sable non compacté n'a été établie qu'à titre de comparaison. Pour les modélisations, dans chaque cas individuel, la perméabilité du sable dans le bac (qui dépend de l'état de compaction) a été estimée à l'aide des formules (2.5) ou (2.11); elle est comprise entre 20 et 40 D. Cet intervalle est cohérent avec les calculs numériques effectués par Coelho et al. (1997) sur des assemblages aléatoires: l'application de la formule $k / \langle r_g \rangle^2 = 0{,}117.\varphi^{4{,}57}$ (Coelho et al., 1997, relation 41), où r_g est le rayon de grain, donne pour un assemblage de sphères de 150 µm de rayon une perméabilité de 30 D environ.

2.4.5 – Facteur de formation électrique

Le facteur de formation électrique F est défini comme le rapport de la conductivité du fluide σ_f sur la conductivité du sable saturé σ_r. Il a été estimé à environ 4,05 pour le sable S4 modifié

(tableau 2.3), valeur comparable à celle calculée numériquement par Coelho et al. (1997) sur des assemblages aléatoires de sphères, à savoir 5. En supposant que le facteur de formation obéisse à la loi d'Archie (i.e., $F = \varphi^{-m}$), le facteur de cimentation m est d'environ 1,4, ce qui est cohérent, dans le domaine de porosité considéré, avec les valeurs de la littérature (voir par exemple les références citées par Coelho et al., 1997).

σ_f (S/m)	conductance (S)	longueur (m)	σ_r (S/m)	F
$5{,}92.10^{-2}$	$2{,}74.10^{-4}$	$1{,}05.10^{-1}$	$1{,}47.10^{-2}$	4,04
$5{,}65.10^{-2}$	$2{,}60.10^{-4}$	$1{,}06.10^{-1}$	$1{,}39.10^{-2}$	4,05
$5{,}70.10^{-2}$	$2{,}62.10^{-4}$	$1{,}05.10^{-1}$	$1{,}40.10^{-2}$	4,07

Tableau 2.3. Détermination du facteur de formation électrique du sable S4 modifié.

* * *

2.5 – PROCEDURES COMMUNES AUX EXPERIENCES

2.5.1 – Mise en place du sable et des électrodes

Pour remplir la partie centrale de la cuve, cette dernière est mise en eau. 500 cm^3 de sable sont versés, puis brassés manuellement afin d'évacuer l'air éventuellement piégé et d'assurer une certaine homogénéité. L'opération est réitérée jusqu'à avoir atteint la hauteur de sable voulue (généralement 22 cm). Le sable est ensuite tassé en soulevant et en laissant retomber la cuve plusieurs fois de suite, puis en tapotant les bords de la cuve. La hauteur de sable est alors réduite d'environ 1 cm, à 21 cm. L'eau est ensuite évacuée. L'ensemble est rincé plusieurs fois par remplissages et vidanges successifs à l'eau déionisée. Le système est ensuite laissé en eau pendant au moins 24 heures, le niveau d'eau étant supérieur à la hauteur de sable. Les électrodes sont alors mises en place, puis la cuve est tassée par tapotement, vidée et remise en eau. La mise à l'équilibre des électrodes nécessite 24 à 48 heures d'attente. Lorsque l'état de compaction du sable a trop réduit la perméabilité ou que le sable a été pollué, la cuve est vidée et le sable lavé, puis l'ensemble des opérations de mise en place est de nouveau effectué. Il faut noter que malgré tous les efforts effectués pour obtenir un lit de sable homogène, cet objectif n'a jamais pu être totalement atteint; les différences locales dans le tassement du sable ne peuvent jamais être entièrement gommées, mais simplement limitées.

Enfin, pour limiter les effets de bords au niveau de l'interface entre réservoirs et sable, les électrodes n'ont jamais été placées à moins de 5 cm des écrans (soit à moins de 2,5 fois la distance inter-trous des plaques de PVC).

2.5.2 – Equilibres chimique et mécanique

Il a été constaté que du fluide ayant stagné dans le sable n'a pas la même conductivité électrique que le fluide dans le reste du circuit, et que le contraste de conductivité augmente avec le temps de stagnation (la différence maximale mesurée était de 2 $mS.m^{-1}$). Ainsi, au temps initial de l'établissement d'un écoulement, le fluide contenu dans l'espace poreux n'est pas identique chimiquement au fluide arrivant dans le réservoir amont (voir section 4.2.3.b sur l'effet des micas). Dès la mise en écoulement, ce contraste peut créer un front advectif de concentration, qui génère un signal électrique de jonction (voir section 4.1.3.a). Il est donc nécessaire de faire circuler le fluide pendant plusieurs heures, afin de nettoyer le sable et d'homogénéiser la composition du fluide dans les différentes parties du circuit hydraulique. L'équilibre est considéré atteint quand la conductivité électrique du fluide dans les différentes parties du système est identique.

Les causes du déséquilibre mécanique sont doubles. La première est liée à la zone non saturée. Lorsque le dispositif est laissé au repos, les niveaux d'eau sont maximaux, à 21 cm. La mise en place de l'écoulement impliquant des variations du niveau d'eau dans la cuve, il se crée entre la surface libre théorique et le plan z = 21 cm une frange de désaturation, dans laquelle une infiltration transitoire vers le bas se produit, générant du signal électrocinétique durant plusieurs heures (e.g., Darnet et Marquis, 2004). Ces transitoires sont considérées comme terminées lorsque le débit mesuré en sortie s'est stabilisé. La surface libre initiale est alors supposée avoir atteint sa forme définitive.

Un phénomène d'un autre ordre a également été observé lors de certaines expériences en configuration "seepage", pour lesquelles le niveau amont est maintenu à une valeur haute et le niveau aval est initialement baissé de façon brusque. Un différentiel de niveau $H_{am} - H_{av}$ de plusieurs centimètres est établi en quelques secondes, le temps que le réservoir aval se vide par son trop-plein. On observe alors qu'un "front d'onde" se propage dans le sens de l'écoulement, et traverse le système en trois heures environ. L'amplitude et la vitesse de ce "front" décroissent avec la distance (voir figures 3.2 et 3.3 et section 3.1). Nous pensons que ce "front d'onde" est causé par le comportement non linéaire du sable (i.e., la perméabilité dépend de la pression; Revil, 2002; Revil et Cathles, 2002; Revil et al., 2003).

Pour chaque expérience, après la mise en place de l'écoulement stationnaire initial, l'enregistrement des signaux n'est conséquemment déclenché qu'une fois les mises à l'équilibre effectuées, à savoir lorsque les trois conditions suivantes sont vérifiées: 1) la conductivité électrique est identique dans toutes les parties du dispositif hydraulique, 2) le débit en sortie de cuve est stabilisé, 3) les signaux électriques sont stabilisés.

2.5.3 – Traitement des signaux

Les signaux enregistrés présentent souvent des points aberrants ("spikes") d'origine variée (erreur de numérisation, erreur du manipulateur, etc.). Ces points, ressortant très clairement du signal, sont éliminés manuellement.

Compte tenu des offsets sur les couples d'électrodes (voir section 2.3.3.b), les signaux enregistrés ne sont pas des valeurs absolues de différence de potentiel. Pour éliminer ces offsets, les signaux sont réduits de leur valeur à écoulement nul (pour lequel on suppose que le potentiel électrique dans le milieu est égal à zéro), ou de leur valeur sur l'écoulement initial. Dans ce dernier cas, les signaux correspondent alors non plus à des différences de potentiel, mais à des variations de la différence de potentiel par rapport à un état initial de référence. Ils sont dénommés par après "différences de potentiel réduites".

Chaque canal enregistre la différence de potentiel entre une électrode donnée, située dans le sable, et l'électrode de référence, placée le plus souvent dans un des deux réservoirs A ou B. Pour obtenir la différence de potentiel entre deux électrodes localisées dans le sable, il faut soustraire les signaux provenant de deux canaux différents. Comme ces signaux sont échantillonnés à des temps différents, il faut les interpoler à un temps commun avant d'effectuer la différence. Après divers essais, l'interpolation linéaire a été retenue. Les signaux entre électrodes contiguës sont qualifiés par la suite de "différences de potentiel locales".

* * *

REFERENCES LIEES AU CHAPITRE 2

BAIOCCHI C., 1971. Sur un problème à frontière libre traduisant le filtrage de liquides à travers des milieux poreux. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (A)*, 273, 1215-1217.

BAIOCCHI C., COMINCIOLI V. et MAIONE U., 1975. Unconfined flow through porous media. *Meccanica - Journal of the Italian Association of Theoretical and Applied Mechanics*, 10, 151-155.

BERNABE Y. et BRUDERER C., 1998. Effect of the variance of the pore size distribution on the transport properties of heterogeneous networks. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B1), 513-525.

BRUCH J. C. Jr, 1980. A survey of free boundary value problems in the theory of fluid flow through porous media: variational inequality approach - part I. *Advances in Water Resources*, 3, 65-80.

CLERC G., PETIAU G. et PERRIER F., 1998. The Garchy 1995-1996 electrode experiment technical report.

COELHO D., THOVERT J.-F. et ADLER P. M., 1997. Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. *Physical Review E*, 55 (2), 1959-1978.

DARNET M. et MARQUIS G., 2004. Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 285, 114-124.

DESAI C. S. et LI G. C., 1983. A residual flow procedure and application for free surface flow in porous media. *Advances in Water Resources*, 6, 27-35.

GOLDIE M., 2002. Self-potentials associated with the Yanacocha high-sulfidation gold deposits in Peru. *Geophysics*, 67 (3), 684-689.

HARR M. E., 1962. Groundwater and Seepage. McGraw-Hill, New York.

MARQUIS G., DARNET M., SAILHAC P., SINGH A. K. et GERARD A., 2002. Surface electric variations induced by deep hydraulic stimulation: an example from the Soultz HDR site. *Geophysical Research Letters*, 29 (14), 1662, doi: 10.1029/2002GL015046.

NEUMAN S. P. et WITHERSPOON P. A., 1970. Finite element method of analyzing steady seepage with a free surface. *Water Resources Research*, 6 (3), 889-897.

NEUMAN S. P. et WITHERSPOON P. A., 1971. Analysis of nonsteady flow with a free surface using the finite element method. *Water Resources Research*, 7 (3), 611-623.

PETIAU G. et DUPIS A., 1980. Noise, temperature coefficient, and long-time stability of electrodes for telluric observations. *Geophysical Prospecting*, 28, 792-804.

PETIAU G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure and Applied Geophysics*, 157, 357-382.

POLUBARINOVA-KOCHINA P. Ya., 1962. Theory of Ground Water Movement. Trad: J.M. ROGER DE WIEST. Princeton University Press, Princeton.

REVIL A., 2002. Genesis of mud volcanoes in sedimentary basins: a solitary wave-based mechanism. *Geophysical Research Letters*, 29 (12), 1574, doi: 10.1029/2001GL014465.

REVIL A. et CATHLES III L. M., 2002. Fluid transport by solitary waves along growing faults. A field example from the South Eugene Island Basin, Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 202, 321-335.

REVIL A., SARACCO G. et LABAZUY P., 2003. The volcano-electric effect. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B5), 2251, doi: 10.1029/2002JB001835.

SAIDI F., BERNABE Y. et REUSCHLE T., 2003. The mechanical behaviour of synthetic, poorly consolidated granular rock under uniaxial compression. *Tectonophysics*, 370, 105-120.

SATO M. et MOONEY H. M., 1960. The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, 25 (1), 226-249.

TAYLOR R. L. et BROWN C. B., 1967. Darcy flow solutions with a free surface. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 93 (HY2), 5126-5133.

WYCKOFF R. D. et REED D. W., 1935. Electrical conduction models for the solution of water seepage problem. *Physics*, 6, 395-401.

CHAPITRE 3
ECOULEMENTS

Les expériences ci-après avaient pour but d'estimer qualitativement, sinon quantitativement, les propriétés électrocinétiques du sable utilisé, par la mesure des variations du potentiel électrique engendrées par des variations de l'écoulement. Les principaux objectifs de ces expériences étaient:

- la vérification de la stabilité des signaux lors d'un écoulement, et leur reproductibilité;
- la vérification de la relation de proportionnalité entre la différence de potentiel ΔV mesurée entre deux électrodes et la différence de hauteur piézométrique appliquée ΔH;
- l'estimation du coefficient de couplage $L^* = \Delta V.\Delta H^{-1}$, et, éventuellement, la mise en évidence de ses variations spatiales;
- l'étude sommaire de l'effet de la salinité du fluide.

Ces expériences devaient constituer un préliminaire aux expériences de transport et de réaction en écoulement, pour lesquelles la composante électrocinétique doit être soustraite.

* * *

3.1 – EXPERIENCE PRELIMINAIRE

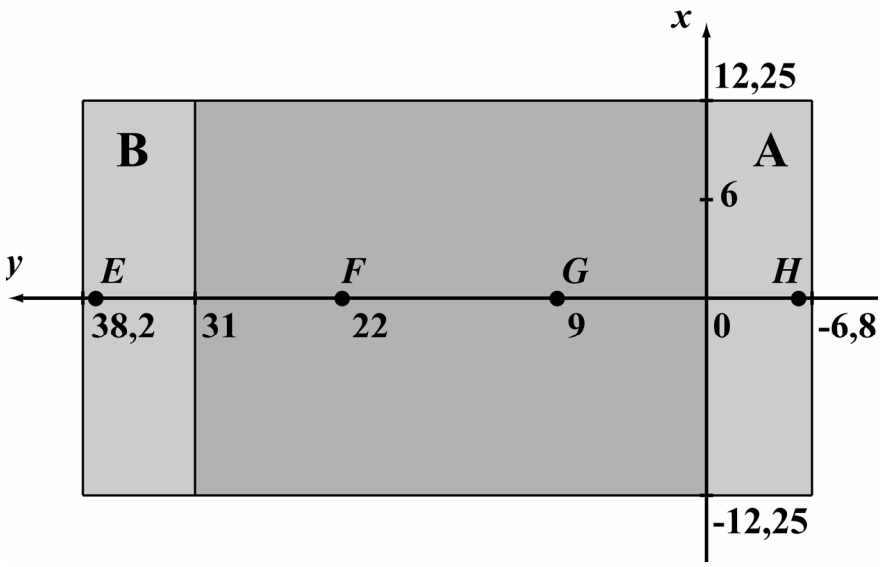


Figure 3.1. Disposition des électrodes pour l'expérience de vérification de la symétrie, vue de dessus. Le datalogger enregistre les différences de potentiel F–E, G–F et H–G. La cote des électrodes est z = 8 cm (*voir figure 2.3*). *Distances en centimètres*.

Une propriété fondamentale du couplage électrocinétique est la symétrie par rapport au renversement du sens de l'écoulement. Inverser le différentiel de niveau d'eau entre les réservoirs A

et B doit donc inverser le signe des différences de potentiel. Or les expériences présentées par après n'ont été effectuées que pour un seul sens d'écoulement (du réservoir A vers le réservoir B; voir figure 3.4). Pour vérifier que le signal enregistré obéit bien à cette propriété de symétrie, une expérience préliminaire a été menée. Une électrode est placée dans chaque réservoir, et deux autres dans la partie centrale de la cuve, remplie de sable sur une hauteur de 21 cm (figure 3.1), la cote des électrodes étant z = 8 cm. Le fluide utilisé est de l'eau déionisée à teneur en NaCl, de conductivité 30 mS.m^{-1} (2,37.10^{-3} mol.L^{-1} ou 138,7 mg.L^{-1}) .

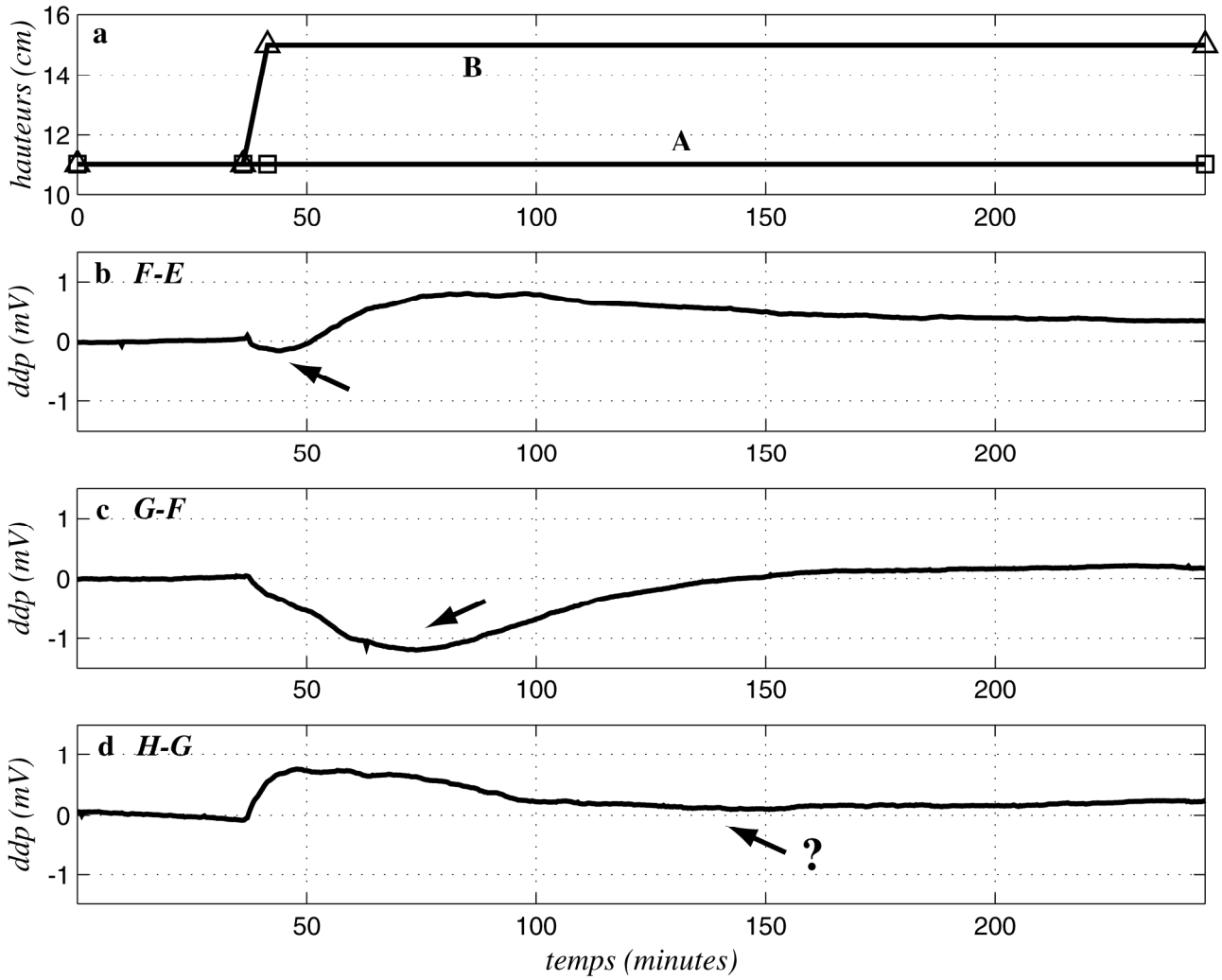


Figure 3.2. Test de vérification de la symétrie: montée du réservoir B. Les niveaux d'eau initiaux dans les réservoirs A et B sont à 11 cm; le niveau d'eau dans le réservoir B est augmenté brusquement à 15 cm (**a**). **b**, **c**, **d**: différences de potentiel (ddp) correspondantes, réduites de leur valeur initiale. Dès la génération de l'écoulement, les ddp sont modifiées, mais mettent plusieurs heures à atteindre une valeur stable, supérieure au zéro. Les flèches signalent l'éventuelle propagation d'un "front d'onde".

Le niveau d'eau dans les réservoirs A et B étant stabilisé à 11 cm et les équilibres chimiques et mécaniques atteints, le niveau dans le réservoir B a été monté à 15 cm, et maintenu constant, tandis que le niveau dans le réservoir A restait à 11 cm, de façon à générer un écoulement

permanent de B vers A (figure 3.2.a). Les différences de potentiel enregistrées (figure 3.2.b, c et d) se stabilisent environ 200 minutes après la mise en place de l'écoulement. Les différences de potentiel stabilisées sont positives (0,35 mV pour F–E, 0,20 mV pour G–F et 0,22 mV pour H–G).

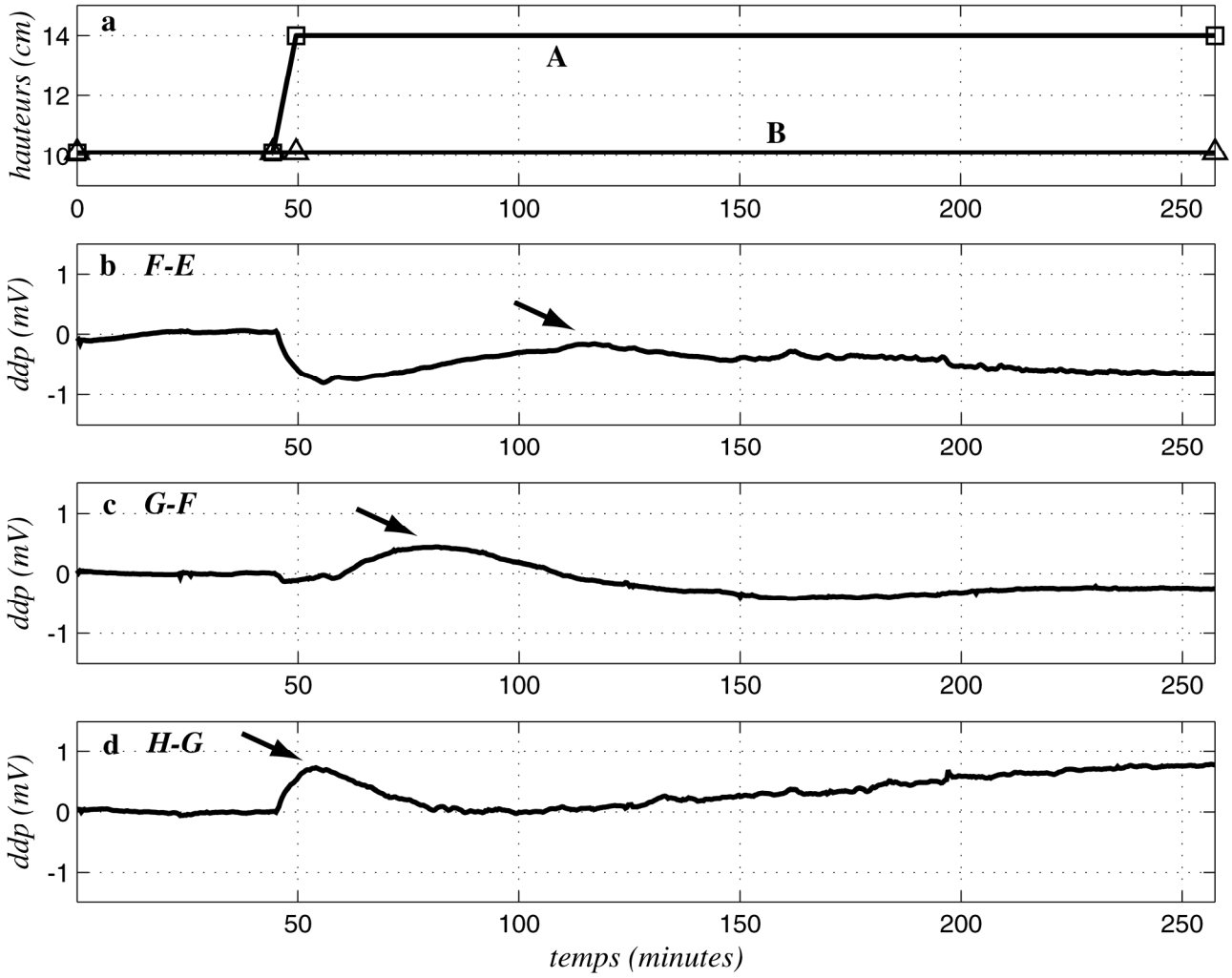


Figure 3.3. Test de vérification de la symétrie: montée du réservoir A. Les niveaux d'eau initiaux dans les réservoirs A et B sont à 10 cm; le niveau d'eau dans le réservoir A est augmenté brusquement à 14 cm (**a**). **b**, **c**, **d**: différences de potentiel (ddp) correspondantes, réduites de leur valeur initiale. Dès la génération de l'écoulement, les ddp sont modifiées, mais mettent plusieurs heures à atteindre une valeur stable, inférieure au zéro – sauf pour le couple H–G, qui dérive à partir de la minute 80. Les flèches signalent l'éventuelle propagation d'un "front d'onde".

Le niveau d'eau dans le système a ensuite été ramené à 10 cm. Après avoir atteint l'équilibre, le niveau dans le réservoir A a été monté à 14 cm et maintenu constant, et le niveau dans le réservoir B maintenu à 10 cm, de façon à engendrer un écoulement de A vers B (figure 3.3.a). Le temps de stabilisation est du même ordre que précédemment (figure 3.3.b, c et d). Les différences de potentiel stabilisées sont négatives pour F–E (–0,65 mV) et G–F (–0,25 mV), la dérive de l'électrode H a partir de la minute 80 – suite à une erreur de manipulation – ne permettant pas de conclure sur H–G.

Le potentiel électrique évolue donc bien en sens contraire de la hauteur piézométrique, et le signe des différences de potentiel est bien inversé lorsque le sens de l'écoulement change. Les valeurs entre les deux expériences sont du même ordre de grandeur, mais pas strictement égales en valeur absolue: cela peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas stricte symétrie sur l'écoulement. A cause de la bidimensionnalité de l'écoulement et de l'hétérogénéité du milieu, le domaine d'écoulement dans un sens n'est pas exactement le même que le domaine d'écoulement dans l'autre sens.

Il est à remarquer sur la figure 3.3 la présence d'un "front d'onde" se propageant dans le milieu après l'établissement de la marche de pression (maximum à 55 minutes sur H–G, 80 minutes sur G–F et 120 minutes sur F–E). Ce signal est de signe opposé au signal électrocinétique. Son amplitude et sa vitesse semblent décroître avec la distance. Ce signal est également visible sur la figure 3.2. Il semble que ce signal dépende de l'amplitude de la marche de pression appliquée et de la soudaineté de sa mise en place, ainsi que de l'état de compaction du sable: ce signal est d'autant plus fort que le sable est moins compacté. Cet effet est discuté en section 3.4.3.

* * *

3.2 – PRINCIPES ET PROCEDURES

3.2.1 – Position des électrodes

Trois séries de quatre électrodes ont été disposées dans la zone d'écoulement. La première série est positionnée à 5 cm du fond (ligne x = –6 cm), la seconde à 8 cm (ligne x = 0) et la troisième à 11 cm (ligne x = 6 cm). Les quatre électrodes de chaque série sont situées respectivement à 5, 12, 19 et 26 cm du réservoir A (figure 3.4). Dans toutes les expériences, les électrodes se trouvent dans la zone saturée. La hauteur de sable dans la partie centrale de la cuve est de 21 cm. Le sable n'a pas été renouvelé et les électrodes n'ont pas été déplacées lors des expériences. Le fluide utilisé est de l'eau déionisée, à teneur en chlorure de sodium variable selon les expériences.

L'électrode de référence est placée dans le réservoir A, sur la ligne x = 0, à 8,4 cm du fond. Nous avons vérifié que chaque réservoir pouvait être considéré comme un domaine équipotentiel (la différence de potentiel entre deux électrodes placées dans un réservoir, l'une fixe et l'autre de position variable, a été enregistrée lors d'un écoulement: les variations du signal étaient de l'ordre du niveau de bruit).

Les différences de potentiel sont enregistrées entre chaque électrode et la référence. Chaque

canal est moyenné sur 20 cycles du 50 Hz. Le délai avant basculement sur le canal suivant est de 0,5 secondes. Chaque canal est échantillonné à trois points par minute.

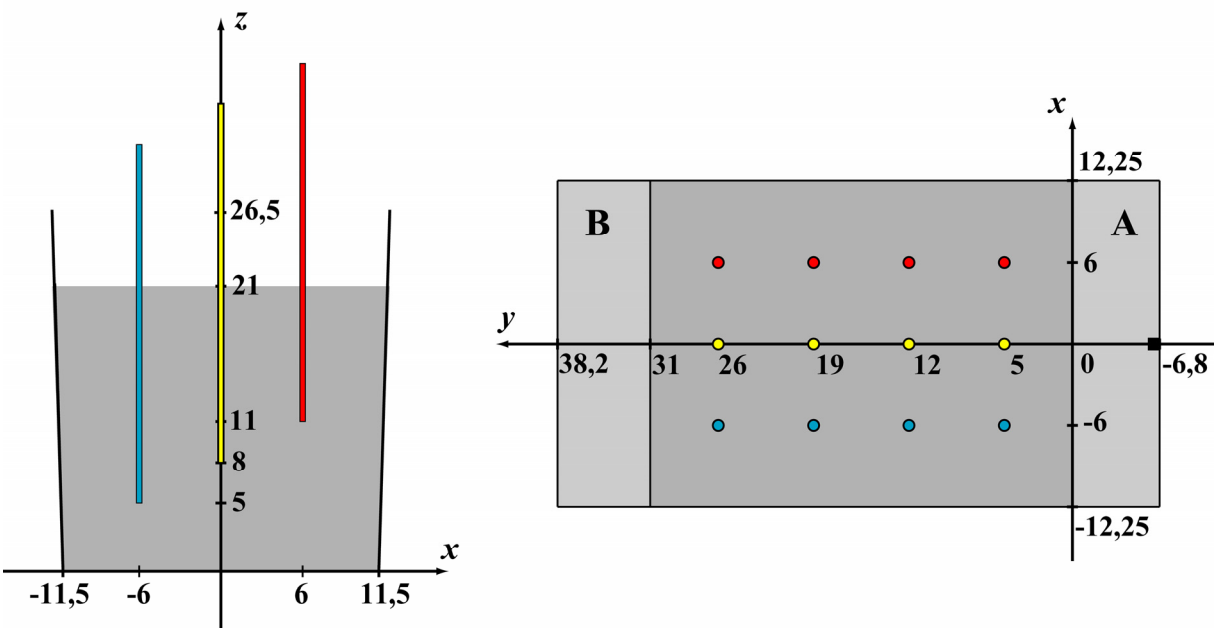


Figure 3.4. Position des électrodes et des réservoirs pour les expériences d'écoulement. *Gauche*: vue transverse; *droite*: vue de dessus. Trois séries de quatre électrodes de mesure (*cercles*) sont disposées longitudinalement: la série à x = 6 cm (*rouge*) échantillonne la cote z = 11 cm; la série à x = 0 cm (*jaune*) la cote z = 8 cm; et la série à x = –6 cm (*bleu*) la cote z = 5 cm. L'électrode de référence (*carré*) est située dans le réservoir A (amont), à z = 8,4 cm. *Distances en centimètres.*

3.2.2 – Génération des écoulements

La configuration utilisée est la configuration bidimensionnelle (figures 2.6 et 2.7 et section 2.2.3), le réservoir A servant de réservoir amont. Le principe général des expériences consiste à fixer le niveau du réservoir amont, et à mesurer les différences de potentiel pour différents niveaux d'eau du réservoir aval. La majorité des expériences sont des expériences de montée du niveau aval, deux seulement étant des descentes. Les niveaux amont et aval H_{am} et H_{av} sont fixés à leur valeur initiale par réglage des trop-pleins. Le fluide est ensuite laissé en écoulement plusieurs heures, afin d'atteindre l'équilibre mécanique et chimique dans le milieu.

Pour les expériences de montée aval, le trop-plein de réglage du niveau aval (B) est relevé de 3 cm après une vingtaine de minutes. Le niveau aval augmente alors de 3 cm en quelques minutes. Cette augmentation n'est pas brutale, mais dépend du débit au travers de la cuve: il n'y a donc pas de changement de pression brusque, et donc pas de "front d'onde" observé. La transitoire de réponse au changement de gradient hydraulique sur les différences de potentiel dure cinq à dix minutes. Une fois le nouveau régime permanent établi, c'est-à-dire lorsque les différences de

potentiel mesurées sont stables, l'écoulement est maintenu tel quel pendant une quinzaine de minutes. Le trop-plein aval est ensuite remonté de 3 cm, et l'écoulement maintenu quinze minutes après la fin de la transitoire, et ainsi de suite jusqu'à ce que le niveau aval soit redevenu égal au niveau amont. Pour les expériences de descente aval, le trop-plein aval est descendu par paliers de 3 cm. La mise en place du gradient étant brusque et une frange de désaturation étant créée à chaque pas, les transitoires durent beaucoup plus longtemps. C'est pourquoi seulement deux expériences de ce type ont été menées. Leur but était d'identifier un éventuel effet de la frange de désaturation.

3.2.3 – Traitement des données

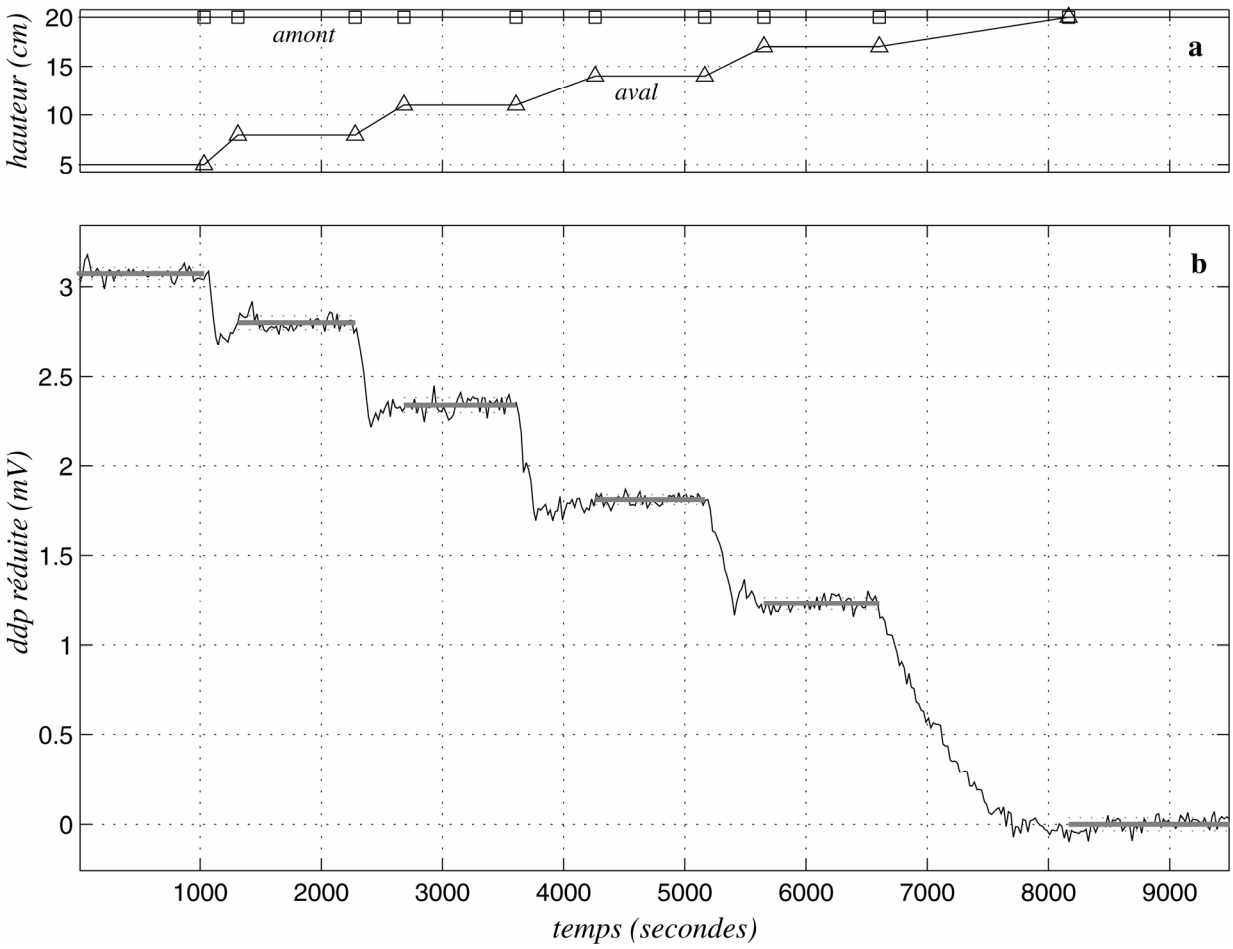


Figure 3.5. Exemple de calcul des valeurs de différence de potentiel (ddp) sur les paliers. a: le niveau du réservoir amont (A) est maintenu à 20 cm, celui du réservoir aval (B), initialement à 5 cm, est augmenté par pas de 3 cm (les transitions entre paliers intègrent les effets transitoires). **b**: ddp correspondante (*noir*) entre une électrode de mesure et la référence. La valeur de ddp ΔV associée à chaque palier hydraulique est prise égale à la moyenne de la ddp stabilisée (*gris*). La ddp moyenne sur le palier correspondant à l'écoulement nul sert à fixer le zéro.

Pour éliminer les offsets sur les couples d'électrode, les signaux devraient être réduits de leur valeur à écoulement nul (voir section 2.5.3). Cependant, la stabilisation du potentiel pour l'écoulement nul n'a dans la plupart des cas pas été obtenue de façon satisfaisante, notamment pour

les expériences de montée aval, l'équilibre mettant un temps très long pour être de nouveau atteint. Les valeurs des offsets sont donc sujettes à caution. Néanmoins, ces offsets étant constants, cette incertitude n'est pas gênante pour le calcul des pentes. La détermination du coefficient de couplage électrocinétique L^* nécessite de tracer la courbe $\Delta V(\Delta H)$, où ΔV est la différence de potentiel associée à la différence de hauteur piézométrique ΔH entre les électrodes. La valeur ΔV associée à chaque différentiel de niveau d'eau entre les deux réservoirs est calculée en prenant la valeur moyenne du signal sur le palier (H_{am} ; H_{av}) correspondant (figure 3.5). Compte tenu des problèmes de zéro, les paliers correspondant à un différentiel nul n'ont pas été utilisés par la suite.

* * *

3.3 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.3.1 – Expériences de montée aval

Pour les expériences de montée aval, le niveau amont est fixé à 20 cm, et le niveau aval à successivement 5, 8, 11, 14, 17, 19 et 20 cm. Deux expériences ont été réalisées avec de l'eau déionisée de conductivité 0 $mS.m^{-1}$ (concentration en ions inférieure à 10^{-6} $mol.L^{-1}$), trois expériences avec une solution de NaCl à 8 $mS.m^{-1}$ ($6{,}33.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ou 37 $mg.L^{-1}$), et une expérience avec une solution de NaCl à 19 $mS.m^{-1}$ ($1{,}50.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ ou 88 $mg.L^{-1}$). La figure 3.6 présente l'évolution des différences de potentiel entre les électrodes et la référence au cours du temps, ainsi que l'évolution des niveaux dans les réservoirs, pour la seconde expérience à l'eau déionisée. Les courbes obtenues lors des autres expériences sont tout à fait semblables. La reproductibilité entre expériences à même conductivité est satisfaisante (voir la similitude des pente sur le tableau 3.1).

Pour chaque électrode, la réponse du potentiel au changement de différentiel de hauteur piézométrique est immédiate, la durée de stabilisation du potentiel correspond à la durée de stabilisation des niveaux des réservoir (et donc de la nouvelle surface libre). Les paliers de potentiel sont relativement constants et se situent clairement en dehors du niveau de bruit. Cependant, la comparaison électrode à électrode pour une série donnée (figure 3.6, b, c ou d) fait apparaître un comportement inattendu. En effet, l'application stricte de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski en milieu homogène prédit que pour un palier donné, la valeur absolue de la différence de potentiel par rapport à la référence devrait augmenter avec la distance. Or ce n'est pas le cas ici: par exemple, pour la série à z = 5 cm, la différence de potentiel entre le point y = 12 cm et la référence est inférieure à celle entre le point y = 5 cm et la référence. Ce comportement inattendu se produit

également sur les deux autres séries, dans un ordre différent. La représentation des différences de potentiel locales (c'est-à-dire entre deux électrodes contiguës) met encore plus en relief ce comportement (figure 3.7). Les réponses locales (i.e., différences de potentiel sur une distance de 7 cm) ont des comportements variables, allant jusqu'à présenter des signes inversés. Il n'y a pas de cohérence entre les différentes séries. Ces variations se reproduisent de manière quasi identique pour toutes les expériences à salinité donnée. Ces déviations au comportement attendu sont sans doute à attribuer à des variations locales des propriétés du milieu ou des lignes de courant, plutôt qu'à des défaillances des électrodes (en un point donné, le remplacement d'une électrode par une autre donne les mêmes résultats; voir également la section 2.3.3 sur les tests d'électrodes, ainsi que les résultats cohérents des chapitres suivants); la reproductibilité de ces variations d'une expérience à l'autre s'expliquerait alors par le fait que le sable n'a pas été remanié durant les expériences.

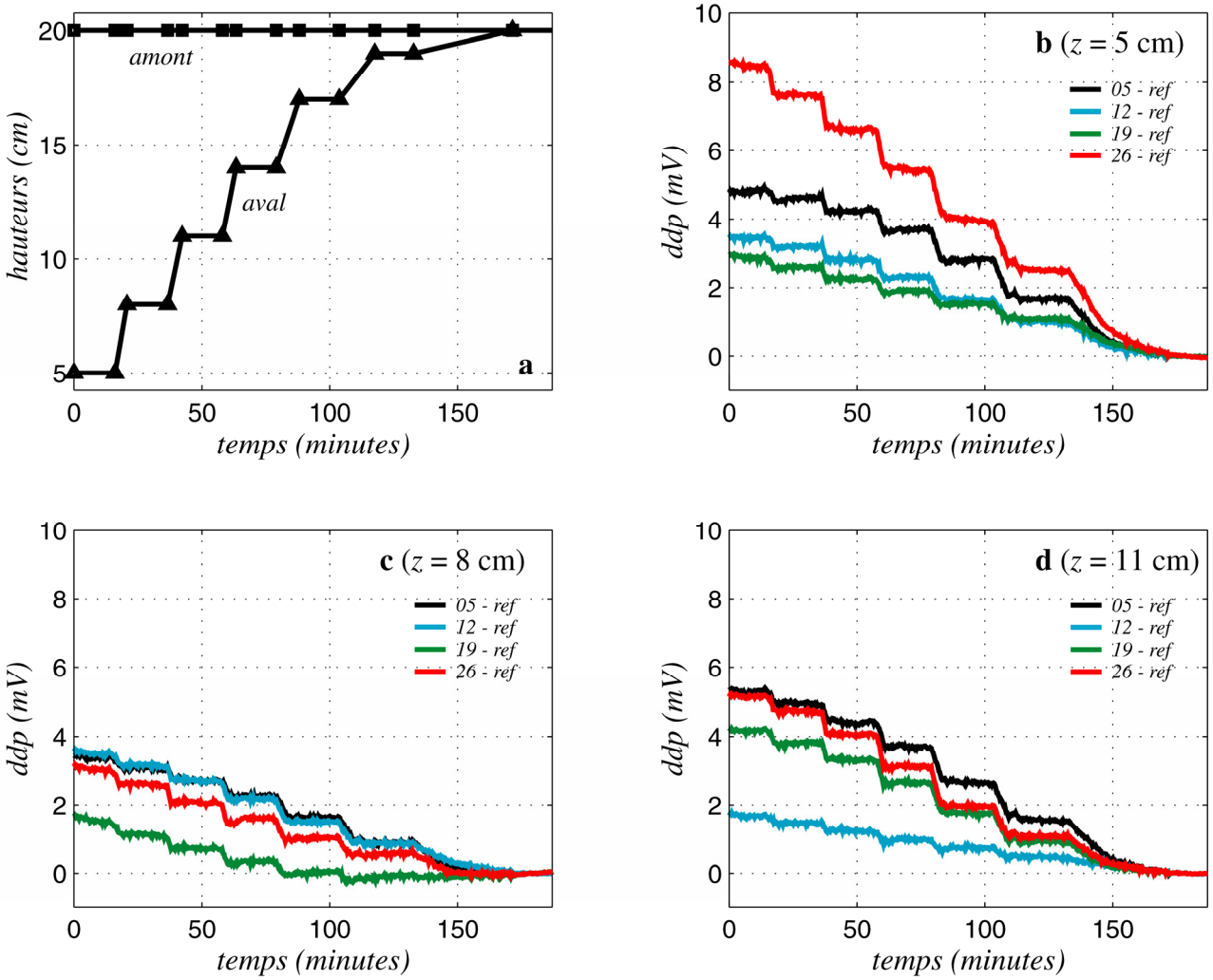


Figure 3.6. Différences de potentiel par rapport à la référence pour une montée aval, eau déionisée. **a**: évolution des niveaux de fluide dans les réservoirs (les transitions entre paliers intègrent les effets transitoires). **b**: différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence à la cote z = 5 cm; **c**: ddp à la cote z = 8 cm; **d**: ddp à la cote z = 11 cm. *Courbes noires*: électrodes à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm (*voir figure 3.4*). Si les ddp sont positives, remarquez le comportement inattendu selon lequel la ddp n'augmente pas forcément avec la distance.

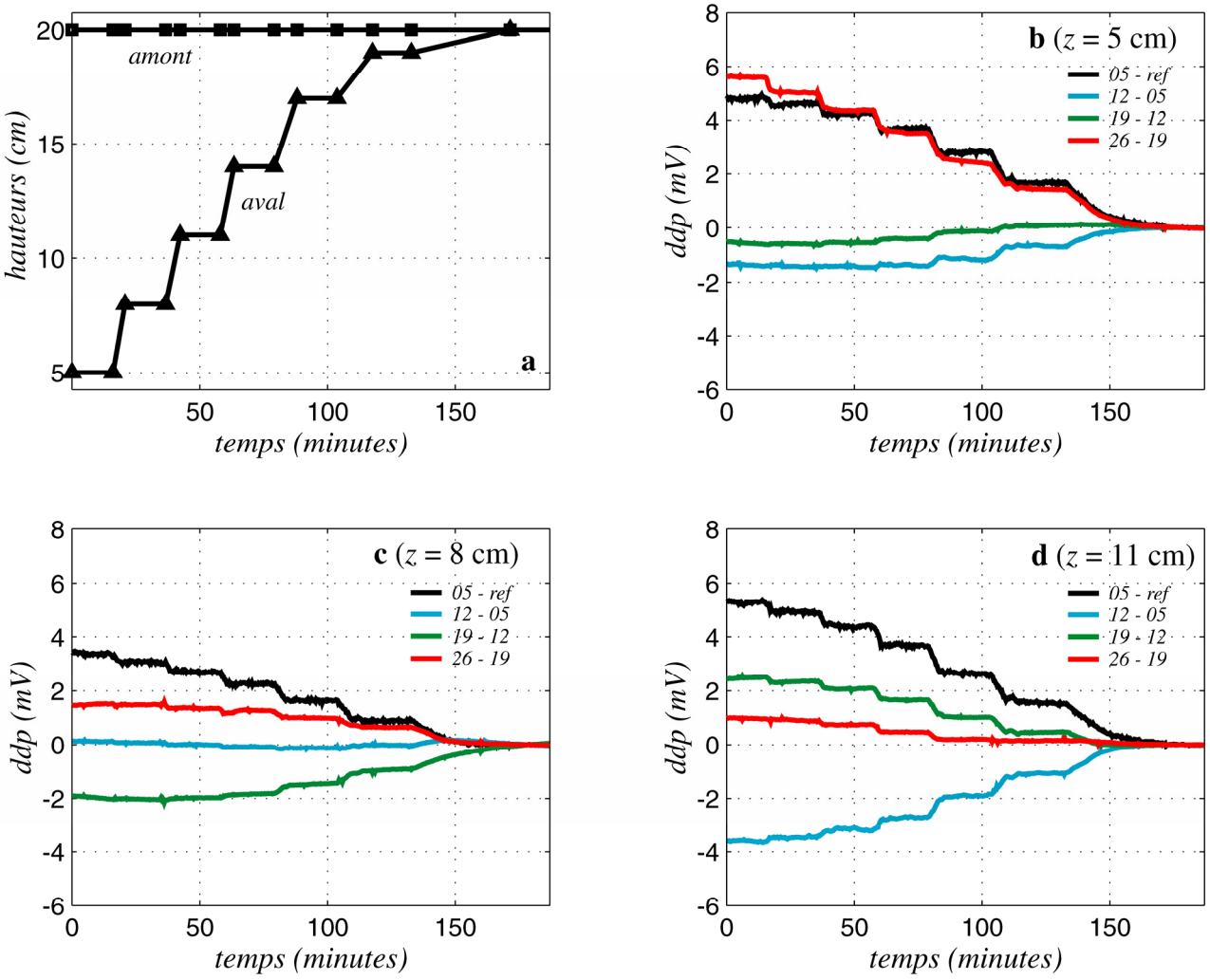


Figure 3.7. Différences de potentiel locales pour une montée aval, eau déionisée. **a**: évolution des niveaux de fluide dans les réservoirs (les transitions entre paliers intègrent les effets transitoires). **b**: différences de potentiel (ddp) locales à la cote z = 5 cm; **c**: ddp à la cote z = 8 cm; **d**: ddp à la cote z = 11 cm. *Courbes noires*: différence entre l'électrode à y = 5 cm et la référence; *bleues*: entre y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: entre y = 19 cm et y = 12 cm; *rouges*: entre y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*). Remarquez l'existence de couplages positifs et l'absence de cohérence entre les trois séries.

Les seuls paramètres hydrauliques mesurés sont le débit et les niveaux d'eau dans les réservoirs. Les figures 3.8 et 3.9 montrent un exemple de différences de potentiel ΔV associées à chaque palier (H_{am} ; H_{av}) en fonction de l'interpolation linéaire aux électrodes du différentiel de niveau entre les deux réservoirs – soit $\Delta H_I = (H_{av} - H_{am}).Y^{-1}.\theta$, où θ est la distance entre les deux électrodes. Pour les différences de potentiel entre les électrodes et le réservoir amont, les courbes de chaque famille (définies par rapport à la distance au réservoir amont, ou coordonnée y, voir figure 3.4) sont relativement semblables, de pente négative. Pour les différences de potentiel locales, les courbes de chaque famille exhibent des comportements assez dispersés avec des pentes tantôt négatives, tantôt positives.

La non-linéarité de ces courbes prouve que le gradient de hauteur piézométrique dans le système ne peut être approximé correctement par le différentiel de niveaux ΔH_I. Il est donc néces-

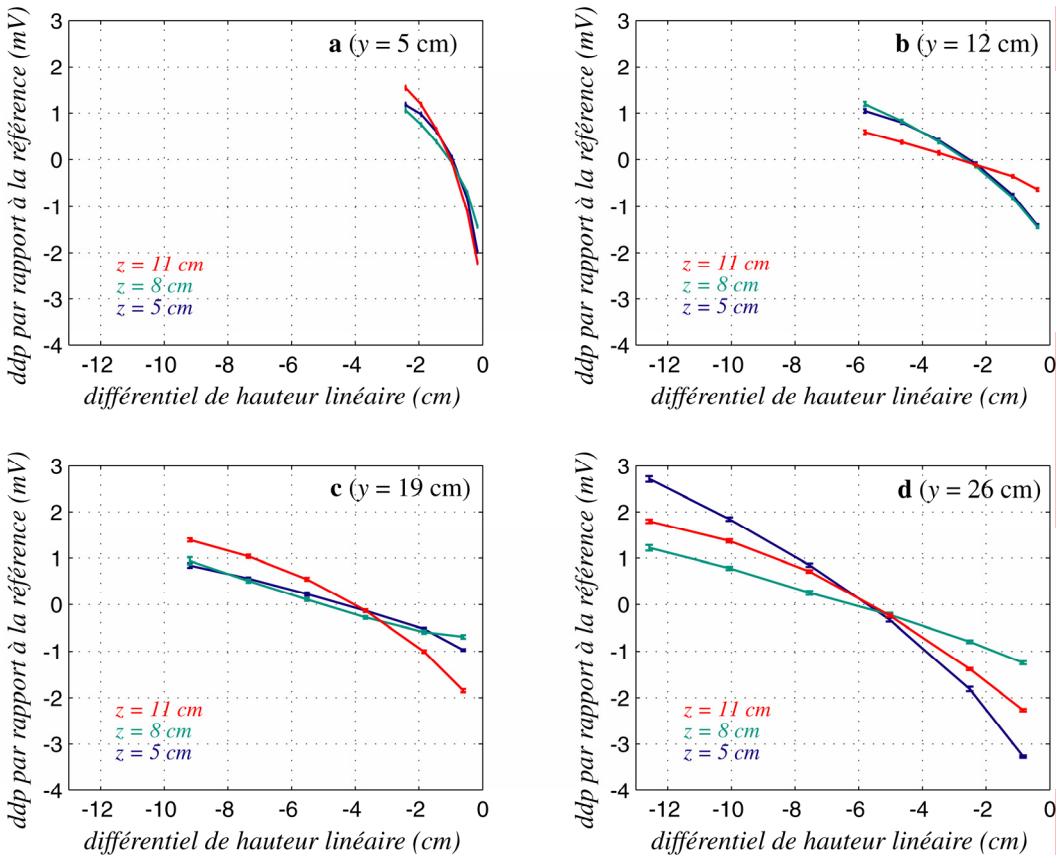


Figure 3.8. ddp sur les paliers (réduites de leur moyenne) en fonction de la différence de niveau entre les réservoirs A et B interpolée linéairement. *Données de la figure 3.6. Cf texte.*

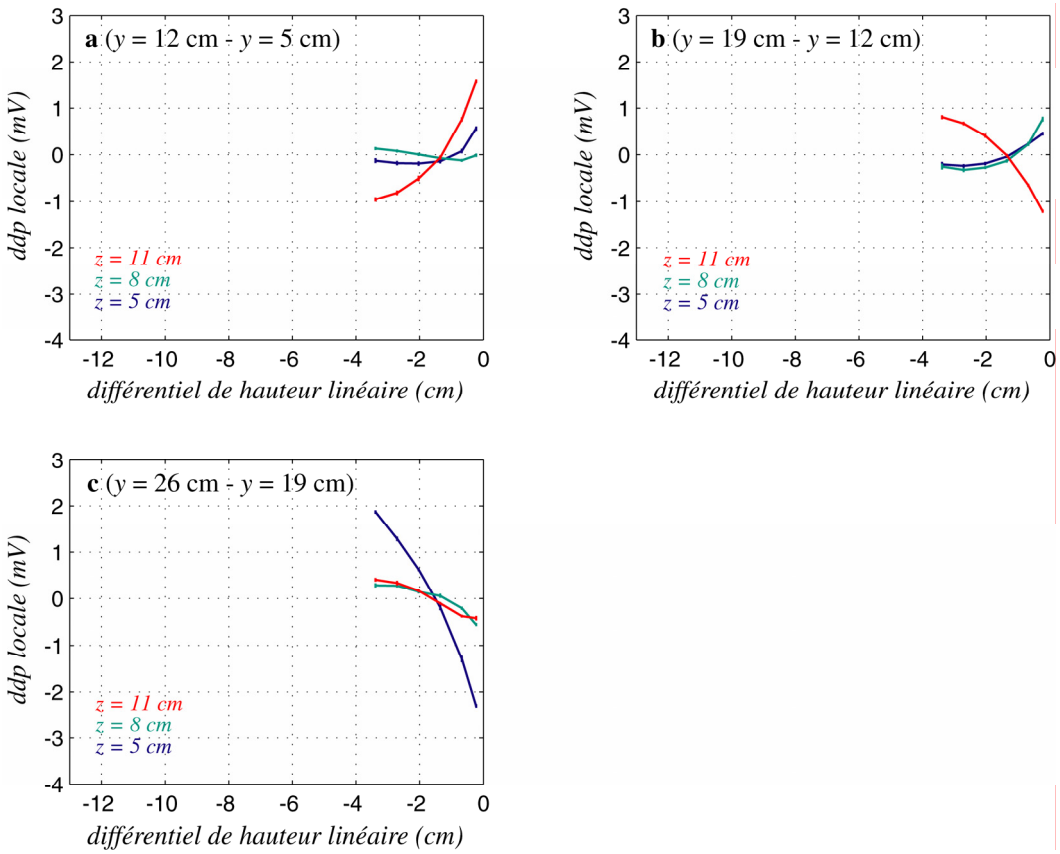


Figure 3.9. ddp sur les paliers (réduites de leur moyenne) en fonction de la différence de niveau entre les réservoirs A et B interpolée linéairement. *Données de la figure 3.7. Cf texte.*

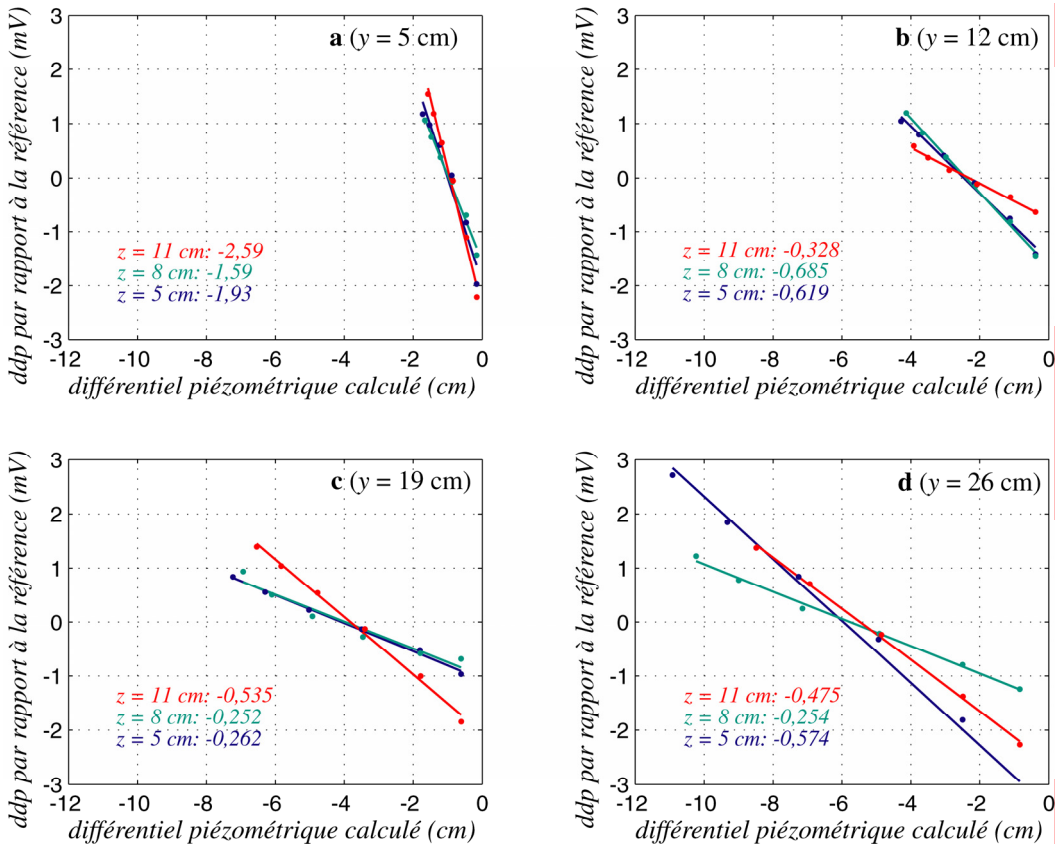


Figure 3.10. ddp sur les paliers (réduites de leur moyenne) en fonction de la différence de hauteur piézométrique calculée et valeur des pentes. *Données de la figure 3.6. Cf texte.*

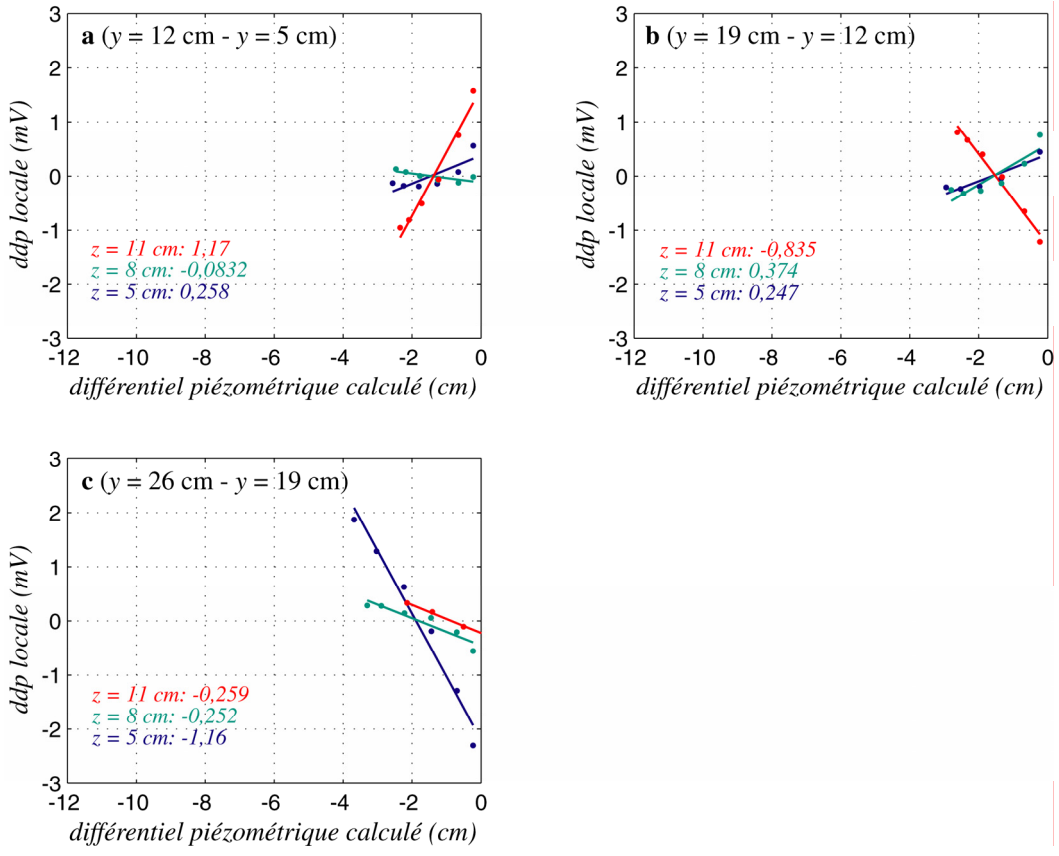


Figure 3.11. ddp sur les paliers (réduites de leur moyenne) en fonction de la différence de hauteur piézométrique calculée et valeur des pentes. *Données de la figure 3.7. Cf texte.*

saire de calculer l'écoulement pour tous les états (H_{am} ; H_{av}). A partir des champs de hauteur piézométrique (section 2.2.3), la valeur du différentiel de hauteur piézométrique ΔH associé à chaque palier a été calculée pour chaque couple d'électrodes. Les figures 3.10 et 3.11 représentent les valeurs des différences de potentiel ΔV en fonction du différentiel hydraulique calculé ΔH. Après cette correction de géométrie, les courbes $\Delta V(\Delta H)$ se rapprochent alors de droites. Cependant, pour les différences de potentiel locales, il existe certains écarts (par exemple la différence y = 12 cm – y = 5 cm à z = 5 cm, figure 3.11.a). Le coefficient de couplage apparent est obtenu en déterminant la pente des droites par régression linéaire.

électrodes	0 mS/m	0 mS/m	8 mS/m	8 mS/m	8 mS/m	19 mS/m
05 05 - ref	-1,93 (-0,993)	-1,93 (-0,979)	-1,57 (-0,980)	-1,59 (-0,976)	-2,70 (-0,973)	-2,66 (-0,979)
08 05 - ref	-1,63 (-0,999)	-1,59 (-0,995)	-0,52 (-0,995)	-0,45 (-0,988)	-0,47 (-0,997)	-0,24 (-0,997)
11 05 - ref	-2,84 (-0,998)	-2,59 (-0,995)	-1,32 (-0,996)	-1,39 (-0,991)	-1,92 (-0,993)	-2,40 (-0,980)
05 12 - ref	-0,66 (-0,997)	-0,62 (-0,995)	-0,29 (-1,000)	-0,29 (-0,999)	-0,29 (-1,000)	-0,21 (-0,999)
08 12 - ref	-0,72 (-0,999)	-0,69 (-0,999)	-0,33 (-0,996)	-0,39 (-0,996)	-0,39 (-0,998)	-0,27 (-0,996)
11 12 - ref	-0,29 (-0,996)	-0,33 (-0,996)	-0,08 (-0,994)	-0,14 (-0,997)	-0,14 (-0,980)	-0,08 (-0,960)
05 19 - ref	-0,24 (-0,998)	-0,26 (-0,998)	-0,04 (-0,985)	-0,05 (-0,999)	-0,08 (-0,996)	-0,05 (-0,950)
08 19 - ref	-0,21 (-0,993)	-0,25 (-0,974)	-0,09 (-0,993)	-0,12 (-0,999)	-0,14 (-0,989)	-0,08 (-0,979)
11 19 - ref	-0,56 (-0,997)	-0,53 (-0,998)	-0,34 (-0,996)	-0,32 (-0,994)	-0,31 (-0,996)	-0,24 (-0,989)
05 26 - ref	-0,55 (-0,997)	-0,57 (-0,995)	-0,18 (-0,994)	-0,16 (-0,990)	-0,16 (-0,996)	-0,09 (-0,992)
08 26 - ref	-0,24 (-1,000)	-0,25 (-0,998)	-0,07 (-0,994)	-0,09 (-0,986)	-0,10 (-0,998)	-0,07 (-0,999)
11 26 - ref	-0,47 (-0,997)	-0,47 (-0,999)	-0,25 (-0,998)	-0,25 (-0,995)	-0,22 (-0,997)	-0,21 (-0,993)
05 12 - 05 05	0,18 (0,915)	*	0,56 (0,933)	0,57 (0,927)	1,32 (0,949)	1,43 (0,962)
08 12 - 08 05	-0,12 (-0,987)	*	-0,20 (-0, 996)	-0,36 (-0,999)	-0,33 (-0,994)	-0,29 (-0,995)
11 12 - 11 05	1,40 (0,992)	1,17 (0,984)	0,75 (0,993)	0,69 (0,980)	1,05 (0,989)	1,53 (0,978)
05 19 - 05 12	0,33 (0,983)	0,25 (0,938)	0,33 (0,993)	0,30 (0,994)	0,24 (0,990)	0,19 (0,982)
08 19 - 08 12	0,50 (0,997)	*	0,26 (0,950)	0,28 (0,971)	0,23 (0,947)	0,18 (0,925)
11 19 - 11 12	-0,95 (-0,989)	-0,84 (-0,990)	-0,72 (-0,994)	*	-0,56 (-0,989)	-0,48 (-0,972)
05 26 - 05 19	-1,11 (-0,991)	-1,16 (-0,986)	-0,44 (-0,980)	-0,38 (-0,976)	-0,33 (-0,983)	-0,17 (-0,925)
08 26 - 08 19	-0,29 (-0,983)	-0,25 (-0,940)	*	*	*	*
11 26 - 11 19	-0,18 (-0,969)	-0,26 (-0,994)	*	*	*	-0,09 (-0,987)

Tableau 3.1. Pente des droites de régression $\Delta V(\Delta H)$ pour les six expériences de montée aval. Les pentes sont en mV.cm^{-1}. Les coefficients de corrélation entre ΔV et ΔH sont donnés entre parenthèses. Les valeurs à coefficient de corrélation inférieur à 0,9 ont été rejetées.

Le tableau 3.1 donne les pentes de ces droites et les coefficients de corrélation entre ΔV et ΔH. L'intervalle couvert par les coefficients apparents est assez large. Pour les différences de potentiel entre électrodes et réservoir amont, il va de –2,84 à –0,21 mV.cm^{-1} (moyenne –0,85, écart-type 0,76) pour l'eau déionisée; de –2,70 à –0,04 mV.cm^{-1} (moyenne –0,48, écart-type 0,61) pour la solution à 8 mS.m^{-1}; de –2,66 à –0,05 mV.cm^{-1} (moyenne –0,55, écart-type 0,89) pour la solution à 19 mS.m^{-1}. Les valeurs obtenues pour les électrodes à y = 5 cm, c'est-à-dire celles les plus proches du réservoir amont, sont beaucoup plus négatives que les autres. Si on les exclue, les coefficients

moyens apparents sont –0,44 mV.cm^{-1} (écart-type de 0,17) pour l'eau déionisée, –0,20 mV.cm^{-1} (écart-type 0,11) pour la solution à 8 mS.m^{-1} et –0,14 mV.cm^{-1} (écart-type 0,08) pour la solution à 19 mS.m^{-1}. Si les valeurs absolues des coefficients apparents calculés sur les différences de potentiel locales sont du même ordre que celles des coefficients apparents globaux, l'existence de signes positifs est a priori contraire aux prévisions des modèles théoriques dans les conditions de nos expériences, à savoir un potentiel ζ négatif et donc un coefficient de couplage négatif (voir section 3.4.1). Enfin, l'augmentation de la salinité diminue la valeur des coefficients apparents, ce qui est en accord avec les observations antérieures (e.g., Schriever et Bleil, 1957; Ahmad, 1964; Ogilvy et al., 1969; Morgan et al., 1989; Lorne et al., 1999; Perrier et Froidefond, 2003).

3.3.2 – Comparaison avec la descente aval

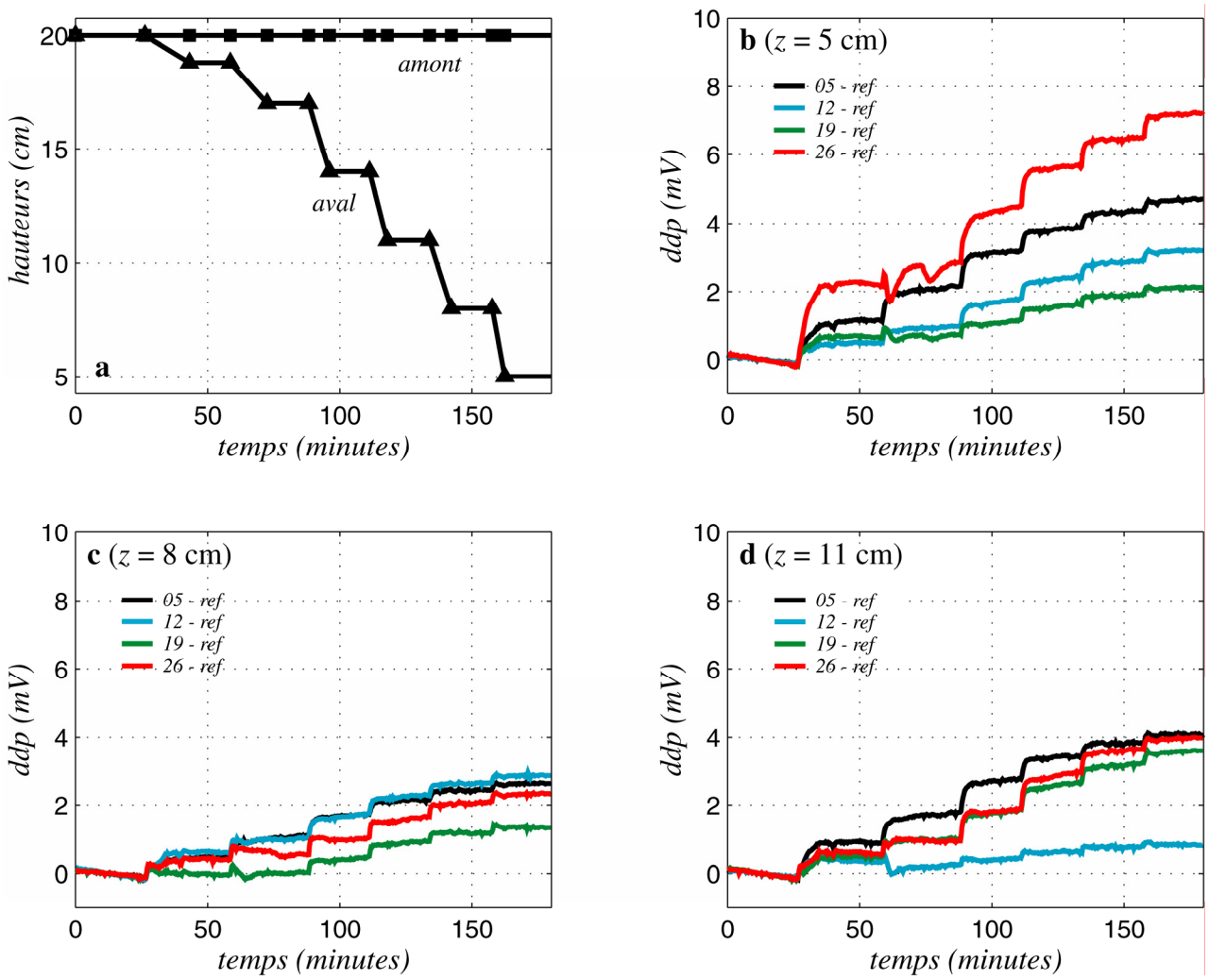


Figure 3.12. Différences de potentiel par rapport à la référence pour une descente aval, eau déionisée. **a**: évolution des niveaux de fluide dans les réservoirs (les transitions entre paliers intègrent les effets transitoires). **b**: différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence à la cote z = 5 cm; **c**: ddp à la cote z = 8 cm; **d**: ddp à la cote z = 11 cm. *Courbes noires*: électrodes à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm (*voir figure 3.4*). Le temps de stabilisation des ddp sur les paliers est beaucoup plus long que lors de la montée aval (*figure 3.6*), conséquence des effets de désaturation.

La figure 3.12 montre l'évolution des différences de potentiel entre les électrodes et la référence lors d'une expérience de descente aval à l'eau déionisée. La hauteur amont étant fixée à 20 cm, la hauteur aval a pris successivement les valeurs 19, 17, 14, 11, 8 et 5 cm. Les différences de potentiel sur les paliers ne sont pas stabilisées au bout des quinze minutes d'attente, ce qui est sans doute un effet de la désaturation, qui produit une infiltration verticale dans la zone comprise entre le toit de l'ancienne zone saturée et la nouvelle. Néanmoins, les asymptotes sur chaque palier donnent des valeurs de différence de potentiel à peu près égales à celles obtenues pour l'expérience de montée (figure 3.6). La durée de stabilisation explique pourquoi seules les données provenant des expériences de montée ont été retenues pour le calcul des coefficients de couplage apparents.

* * *

3.4 – DISCUSSION

3.4.1 – Cohérence des ordres de grandeur avec le modèle de Revil et Glover (1997, 1998)

Nous avons cherché à comparer l'ordre de grandeur des coefficients obtenus, malgré leur dispersion, à des valeurs prédites par la théorie. Nous avons choisi, parmi d'autres, le modèle développé par Revil et Glover (1997, 1998), basé sur la théorie de la double couche, et s'appliquant à un matériau fait de grains sphériques de taille homogène. Le modèle a été appliqué au cas d'une solution de chlorure de sodium. On considère donc un milieu poreux fait de grains de quartz de diamètre d_g, saturé par une solution de NaCl de concentration C inférieure à 0,1 mol.L^{-1}. Pour rappel, le coefficient de couplage électrocinétique est donné par:

$$L^* = \frac{\rho_f . g . \varepsilon . \zeta}{\eta . \left(\sigma_f + \sigma_S \right)} \qquad (3.1)$$

où ρ_f est la densité du fluide, ε sa permittivité diélectrique, η sa viscosité dynamique, σ_f sa conductivité électrique, ζ le potentiel zeta du quartz, σ_S la conductivité de la double couche et g l'accélération de la pesanteur. On suppose dans ce modèle que l'épaisseur de la couche diffuse est très petite devant la courbure des grains, afin de pouvoir travailler en 1D cartésien.

3.4.1.a – Réactions de surface

L'interface entre le quartz et l'électrolyte libre est décomposée en trois parties: la surface du minéral, la couche de Stern et la couche diffuse (voir section 1.1.1.b). A la surface du minéral, pour un pH proche de 7 (comme dans nos expériences), se trouvent des groupes siloxane (>SiO_2), silanol (>SiOH) et acide silicique (>SiO^-) (e.g., Revil, 1995). Compte tenu de la faible épaisseur de la

couche de Stern (distance entre la surface du minéral et le plan de glissement, figure 1.1), à savoir quelques ängstroms, le potentiel ζ et le potentiel de la surface du minéral ϕ_0 sont assimilés l'un à l'autre (Revil et al., 1999). Enfin, dans la couche diffuse, caractérisée par un potentiel décroissant $\phi_d(\chi)$, où χ représente la distance normale par rapport à la surface du minéral, les ions sont répartis selon une distribution boltzmannienne, suivant la direction du champ électrique engendré par l'ionisation des groupes silanol. La densité de cations décroît avec χ alors que la densité d'anions croît. Les réactions entre les ions de la solution de chlorure de sodium (Na^+, Cl^-, H^+ et OH^-) et la surface des grains sont les suivantes (in Revil et al., 1999):

$$\begin{cases} >SiOH \underset{K_-}{\rightleftharpoons} >SiO^- + H^+ \\ >SiOH + Na^+ \underset{K_{Na}}{\rightleftharpoons} >SiONa + H^+ \end{cases}$$

3.4.1.b – Densité surfacique de charge

Notant Γ_S la densité surfacique totale de sites et Γ_j la densité surfacique de sites pour les groupes $j, j \in \{SiOH; SiO^-; SiONa\}$, il vient:

$$\Gamma_S = \Gamma_{SiOH} + \Gamma_{SiO^-} + \Gamma_{SiONa}$$

La loi d'action de masse permet en outre d'écrire:

$$K_- = \frac{\Gamma_{SiO^-}.a^0_{H^+}}{\Gamma_{SiOH}.1} \qquad K_{Na} = \frac{\Gamma_{SiONa}.a^0_{H^+}}{\Gamma_{SiOH}.a^0_{Na^+}}$$

où a^0_i est l'activité de l'espèce ionique i à la surface du minéral. Les quantités K_-, K_{Na} et Γ_S sont tabulées (voir tableaux 3.2 et 3.3). Les expressions de Γ_{SiO-}, Γ_{SiONa} et Γ_{SiOH} se déduisent des trois relations précédentes:

$$\begin{cases} \Gamma_{SiO^-} = \dfrac{K_-.\Gamma_S}{K_- + a^0_{H^+} + K_{Na}.a^0_{Na^+}} \\ \Gamma_{SiONa} = \dfrac{K_{Na}.a^0_{Na^+}.\Gamma_S}{K_- + a^0_{H^+} + K_{Na}.a^0_{Na^+}} \\ \Gamma_{SiOH} = \dfrac{a^0_{H^+}.\Gamma_S}{K_- + a^0_{H^+} + K_{Na}.a^0_{Na^+}} \end{cases}$$

Les seuls groupes de surface chargés étant les groupes acide silicique, la densité de charge de surface Q_0 est donnée par $Q_0 = -e.\Gamma_{SiO^-}$ où e est la charge absolue de l'électron.

3.4.1.c – Equation de Poisson-Boltzmann

L'espèce ionique i est en équilibre si son potentiel chimique dans la couche diffuse est égal à son potentiel chimique dans l'électrolyte libre, soit:

$$\mu^{d,0}{}_i + \frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A}}.\ln a^d{}_i(\chi) + Z_i.\mathrm{e}.\phi_d(\chi) = \mu^0{}_i + \frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A}}.\ln a_i$$

où R est la constante des gaz parfaits, A la constante d'Avogadro, T la température absolue, $a^d{}_i$ (resp. a_i) l'activité chimique dans la couche diffuse (resp. dans l'électrolyte libre), $\mu^{d,0}{}_i$ (resp. $\mu^0{}_i$) le potentiel standard dans la couche diffuse (resp. dans l'électrolyte libre) et Z_i la valence multipliée par le signe de la charge. En supposant que les potentiels standard sont égaux, et que le système est isobare, isotherme, réversible et à l'équilibre, c'est-à-dire si les phénomènes d'adsorption ne sont pas irréversibles (Revil, 1995), l'équation précédente permet de montrer que l'activité obéit à la distribution de Boltzmann suivante:

$$a^d{}_i(\chi) = a_i.\exp\left(-\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\mathrm{R}.T}.Z_i.\phi_d(\chi)\right)$$

En supposant la permittivité diélectrique dans la couche diffuse égale à celle de l'électrolyte libre, et notant $C^d{}_i$ la concentration de l'espèce i dans la couche diffuse, la loi de Poisson s'écrit:

$$\frac{d^2\phi_d(\chi)}{d\chi^2} = -\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\varepsilon}.\sum_{i=1}^{n} Z_i.10^3.C^d{}_i(\chi)$$

Notant C_i la concentration de l'espèce i dans l'électrolyte, la combinaison des deux équations aboutit à l'équation de Poisson-Boltzmann, l'activité ionique étant égale à la concentration dans l'hypothèse des électrolytes idéaux dilués:

$$\frac{d^2\phi_d(\chi)}{d\chi^2} = -10^3.\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\varepsilon}.\sum_{i=1}^{n} Z_i.C_i.\exp\left(-\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\mathrm{R}.T}.Z_i.\phi_d(\chi)\right)$$

Cette équation est valable, à 25°C et pour un électrolyte symétrique binaire, si la concentration est inférieure à 0,1 mol.L^{-1} (Revil, 1995). Ici, elle devient:

$$\frac{d^2\phi_d}{d\chi^2} = 10^3.\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\varepsilon}.\left\{\left(C_{\mathrm{Cl}^-} + C_{\mathrm{OH}^-}\right).\exp\left(\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\mathrm{R}.T}.\phi_d\right) - \left(C_{\mathrm{Na}^+} + C_{\mathrm{H}^+}\right).\exp\left(-\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\mathrm{R}.T}.\phi_d\right)\right\}$$

La condition d'électroneutralité dans l'électrolyte impose $C_{\mathrm{H}^+} + C_{\mathrm{Na}^+} = C_{\mathrm{OH}^-} + C_{\mathrm{Cl}^-}$, d'où:

$$\frac{d^2\phi_d}{d\chi^2} = 2.10^3.\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\varepsilon}.\left(10^{-p\mathrm{H}} + C\right).\sinh\left(\frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\mathrm{R}.T}.\phi_d\right)$$

les conditions aux limites pour le potentiel étant:

$$\phi_d(0) = \phi_0 \simeq \zeta \qquad \lim_{\chi\to+\infty} \phi_d = 0 \qquad \lim_{\chi\to+\infty} \frac{d\phi_d}{d\chi} = 0$$

3.4.1.d – Résolution du potentiel

On définit le potentiel normalisé Φ_d par:

$$\Phi_d(\chi) = \frac{\mathrm{A}.\mathrm{e}}{\mathrm{R}.T}.\phi_d(\chi)$$

et la longueur de Debye X par:

$$X = \frac{1}{\mathrm{A.e}}.\sqrt{\frac{\varepsilon.\mathrm{R}.T}{2.10^3.\left(10^{-p\mathrm{H}} + C\right)}} \qquad (3.2)$$

L'équation du potentiel se réécrit alors de façon plus concise:

$$\frac{d^2\Phi_d}{d\chi^2} = \frac{1}{X^2}.\sinh\Phi_d$$

En multipliant cette dernière équation par le double de la dérivée, il vient:

$$\frac{d}{d\chi}\left(\left[\frac{d\Phi_d}{d\chi}\right]^2\right) = \frac{2}{X^2}.\frac{d\left(\cosh\Phi_d\right)}{d\chi}$$

Intégrant et tenant compte des conditions à l'infini, il vient après transformation d'écriture:

$$\frac{d\Phi_d}{4.\sinh\frac{\Phi_d}{4}.\cosh\frac{\Phi_d}{4}} = \pm\frac{d\chi}{X}$$

L'intégration de cette forme est directe et donne:

$$\ln\left(\tanh\frac{\Phi_d}{4}\right) - \ln\left(\tanh\frac{\Phi_d(0)}{4}\right) = \pm\frac{\chi}{X}$$

d'où l'on extrait l'expression du potentiel normalisé, qui donne après remplacement par sa définition la solution classique dite de Gouy-Chapman:

$$\phi_d(\chi) = 2.\frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A.e}}.\ln\left(\frac{1+\tanh\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\frac{\phi_0}{4}\right).\exp\left(-\frac{\chi}{X}\right)}{1-\tanh\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\frac{\phi_0}{4}\right).\exp\left(-\frac{\chi}{X}\right)}\right)$$

3.4.1.e – Densité surfacique de charge dans la couche diffuse

La densité volumique de charge dans la couche diffuse ρ_c est donnée par la loi de Poisson:

$$\rho_c(\chi) = -\varepsilon.\frac{d^2\phi_d(\chi)}{d\chi^2}$$

La densité surfacique de charge dans la couche diffuse Q_d s'en déduit:

$$Q_d \simeq \int_0^{+\infty}\rho_c(\psi).d\psi = -\varepsilon.\int_0^{+\infty}\frac{d^2\phi_d(\psi)}{d\psi^2}.d\psi = -\frac{\varepsilon.\mathrm{R}.T}{\mathrm{A.e}}.\left\{\left(\frac{d\Phi_d}{d\chi}\right)_{+\infty} - \left(\frac{d\Phi_d}{d\chi}\right)_0\right\}$$

Compte tenu des conditions aux limites et de l'équation différentielle en $d\Phi_d / \Phi_d$, il vient:

$$Q_d = -\frac{\varepsilon.\mathrm{R}.T}{\mathrm{A.e}}.\frac{2}{X}.\sinh\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\frac{\phi_0}{2}\right)$$

D'où, en remplaçant la longueur de Debye par son expression:

$$Q_d = -\sqrt{8.10^3.\varepsilon.\mathrm{R}.T.\left(10^{-p\mathrm{H}} + C\right)}.\sinh\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\frac{\phi_0}{2}\right)$$

3.4.1.f – Equation du potentiel ζ

Dans les conditions d'équilibre, la charge de surface et la charge dans la couche diffuse doivent se contrebalancer: $Q_0 + Q_d = 0$, c'est-à-dire:

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{e}.K_{-}.\Gamma_S}{K_{-} + \left(10^{-\mathrm{p}H} + K_{\mathrm{Na}}.C\right).X^2} + \sqrt{2.10^3.\varepsilon.\mathrm{R}.T.\left(10^{-\mathrm{p}H} + C\right)}\left(\dfrac{1}{X} - X\right) = 0 \\ X = \exp\left(-\dfrac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\dfrac{\phi_0}{2}\right) \end{cases} \quad (3.3)$$

La résolution de cette l'équation en X permet de déterminer le potentiel ϕ_0, assimilé au potentiel ζ.

3.4.1.g – Conductance spécifique de la double couche

La conductance spécifique de la double couche Σ_S représente l'excès de conductivité électrique intégré entre la surface du minéral et la fin de la couche diffuse, soit:

$$\Sigma_S \simeq \int_0^{+\infty} \left(\sigma(\psi) - \sigma_f\right).d\psi$$

L'électrolyte étant dilué, la conductivité électrique de l'électrolyte libre est donnée par:

$$\sigma_f = 10^3.\left(C.\left(\Lambda^0_{\mathrm{Na}^+} + \Lambda^0_{\mathrm{Cl}^-}\right) + 10^{-p\mathrm{H}}.\Lambda^0_{\mathrm{H}^+} + 10^{p\mathrm{H}-14}.\Lambda^0_{\mathrm{OH}^-}\right)$$

où les Λ^0_i sont les conductivités électriques molaires ioniques par mole d'ions ($\Lambda^0_{\mathrm{Na+}}$ = 50,08.10^{-4} S.m^2.mol^{-1}; $\Lambda^0_{\mathrm{Cl-}}$ = 76,31.10^{-4} S.m^2.mol^{-1}; $\Lambda^0_{\mathrm{H+}}$ = 349,65.10^{-4} S.m^2.mol^{-1}; $\Lambda^0_{\mathrm{OH-}}$ = 198.10^{-4} S.m^2.mol^{-1}). En supposant les Λ^0_i égales dans la couche diffuse et dans l'électrolyte libre, la conductivité du fluide dans la couche diffuse est donnée par:

$$\sigma(\chi) = 10^3.\left(C^d_{\mathrm{Na}^+}(\chi).\Lambda^0_{\mathrm{Na}^+} + C^d_{\mathrm{Cl}^-}(\chi).\Lambda^0_{\mathrm{Cl}^-} + C^d_{\mathrm{H}^+}(\chi).\Lambda^0_{\mathrm{H}^+} + C^d_{\mathrm{OH}^-}(\chi).\Lambda^0_{\mathrm{OH}^-}\right)$$

Soit en remplaçant les concentrations par leur forme boltzmannienne:

$$\sigma(\chi) = 10^3.\left(C.\Lambda^0_{\mathrm{Na}^+} + 10^{-p\mathrm{H}}.\Lambda^0_{\mathrm{H}^+}\right).\exp\left(-\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\varphi_d(\chi)\right)$$
$$+10^3.\left(C.\Lambda^0_{\mathrm{Cl}^-} + 10^{p\mathrm{H}-14}.\Lambda^0_{\mathrm{OH}^-}\right).\exp\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\varphi_d(\chi)\right)$$

En introduisant σ_f et $\sigma(\chi)$ dans la définition de Σ_S, il vient:

$$\Sigma_S = 10^3.\left(C.\Lambda^0_{\mathrm{Na}^+} + 10^{-p\mathrm{H}}.\Lambda^0_{\mathrm{H}^+}\right).\int_0^{+\infty}\left(\exp\left(-\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\varphi_d(\psi)\right) - 1\right).d\psi$$
$$+10^3.\left(C.\Lambda^0_{\mathrm{Cl}^-} + 10^{p\mathrm{H}-14}.\Lambda^0_{\mathrm{OH}^-}\right).\int_0^{+\infty}\left(\exp\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\varphi_d(\psi)\right) - 1\right).d\psi$$

En remplaçant le potentiel par la solution de Gouy-Chapman, on obtient:

$$\begin{cases} \Sigma_S = 10^3.\left(C.\Lambda^0_{Na^+} + 10^{-p\mathrm{H}}.\Lambda^0_{H^+}\right).\int_0^{+\infty}\left\{\left(1-\nu.\exp\left(-\frac{\psi}{X}\right)\right)^2.\left(1+\nu.\exp\left(-\frac{\psi}{X}\right)\right)^{-2}-1\right\}.d\psi \\ \quad +10^3.\left(C.\Lambda^0_{Cl^-} + 10^{p\mathrm{H}-14}.\Lambda^0_{OH^-}\right).\int_0^{+\infty}\left\{\left(1+\nu.\exp\left(-\frac{\psi}{X}\right)\right)^2.\left(1-\nu.\exp\left(-\frac{\psi}{X}\right)\right)^{-2}-1\right\}.d\psi \\ \nu = \tanh\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\frac{\phi_0}{4}\right) \end{cases}$$

Soit après intégration:

$$\Sigma_S = -4.X.\nu.10^3.\left(\frac{C.\Lambda^0_{Na^+} + 10^{-\mathrm{p}H}.\Lambda^0_{H^+}}{\nu+1} + \frac{C.\Lambda^0_{Cl^-} + 10^{\mathrm{p}H-14}.\Lambda^0_{OH^-}}{\nu-1}\right) \quad (3.4)$$

Enfin, la conductivité de la double couche σ_S d'une sphère non conductrice est reliée à la conductance spécifique de la double couche par (O'Konski, 1960):

$$\sigma_S = 4.\frac{\Sigma_S}{d_g} \quad (3.5)$$

3.4.1.h – Valeurs des constantes

Le tableau 3.2 donne quelques valeurs pour le potentiel de la constante de la réaction de protonation (décomposition des silanol en acide silicique et protons). Ces valeurs, dépendantes du type de silice, sont comprises entre 6 et 8. Pour la réaction entre silanol et sodium, Dove et Rimstidt (1994) donnent un pK_{Na} de 7,10 et Kosmulski (1996) un pK_{Na} de 7,80 à 15°C et 7,27 à 35°C.

auteurs	**année**	***pK*$_-$**
Iler	1979	6,8 [Schindler et Kamber 1968]
Hiemstra et Van Riemsdijk	1990	7,5 ± 0,05 7,2 ± 0,2 [Marshall et al. 1974]
Kosmulski	1996	6,70 (15°C) 6,43 (35°C)
Sjöberg	1996	6,8 [Schindler 1976]
Sverjensky et Sahai	1996	7,6 (double couche) 7,1 (triple couche)
Sahai et Sverjensky	1997	6,9 [Bolt 1957] 7,1 [Casey 1994]
Seidel, Löbbus, Vogelsberger et Sonnefeld	1997	8,43 ([NaCl]=0) 6,57 ([NaCl]=10^{-1}) 6,67 ([NaCl]=10^{-2}) 6,06 ([NaCl]=10^{-3}) (Monospher 250 Merck)
Rustad et al.	1998	8,5
Revil et al.	1999	7,4 -7,5
Vogelsberger, Löbbus, Sonnefeld et Seidel	1999	6,45 (AEROSIL 300) 6,35 (Monospher 250 Merck)
Kosmulski et al.	2002	7,54

Tableau 3.2. Constante de la réaction de protonation.

Les valeurs de la densité de sites pour la silice et le quartz dépendent fortement de la structure des grains. Le tableau 3.3 donne quelques valeurs issues de la littérature, lesquelles sont généralement comprises entre 3 et 8 sites par nanomètres carrés.

auteurs	**année**	Γ_S **(sites.nm^{-2})**
Jørgensen et Jensen	1967	3,2 3,6 3,8 5 [Stöber 1956] 3,6 [Stöber 1956]
Hiemstra et Van Riemsdijk	1990	8 6 [Yates 1975, quartz plan 101] 9,6 [Yates 1975, quartz plan 001]
Park et Regalbuto	1995	5
Kosmulski	1996	6
Sahai et Sverjensky	1997	4,6
Vogelsberger, Löbbus, Sonnefeld et Seidel	1999	3,62
Kosmulski et al.	2002	4,5

Tableau 3.3. Densité de sites pour la silice.

3.4.1.i – Résultats numériques

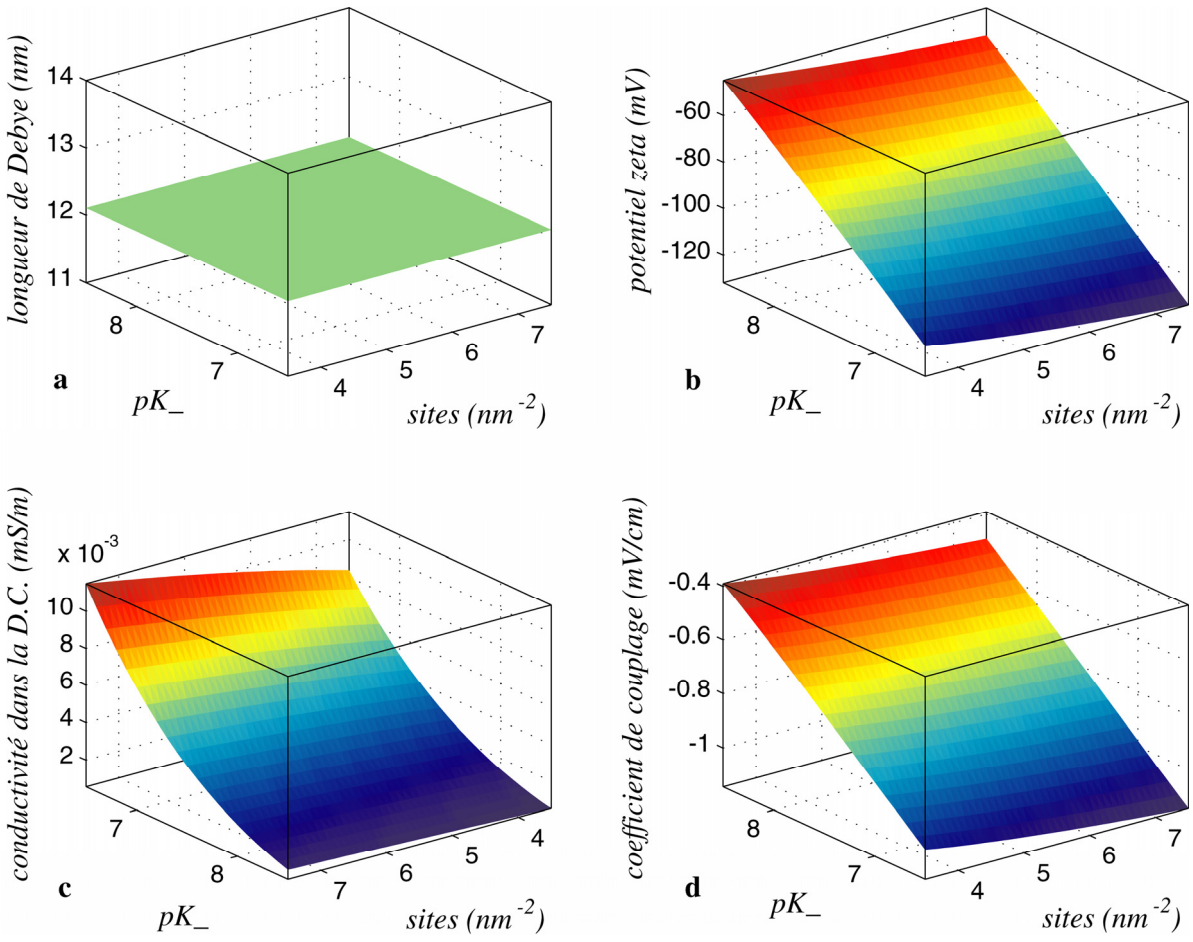


Figure 3.13. Modèle de Revil et Glover appliqué au système quartz 300 µm / solution de NaCl à 8 mS.m^{-1}. Paramètres en fonction de la densité de sites et de pK_- pour un pK_{Na} de 7,1: **a**: longueur de Debye; **b**: potentiel ζ; **c**: conductivité de la double couche; **d**: coefficient de couplage électrocinétique.

Les équations du modèle de Revil et Glover pour le quartz et une solution de NaCl, donnant la longueur de Debye (équation (3.2)), le potentiel ζ (équation (3.3)), la conductance de la double couche (équation (3.4)), la conductivité de la double couche (équation (3.5)) et le coefficient de couplage (équation (3.1)), ont été programmées pour une température de 20°C. L'équation du potentiel ζ a été résolue par dichotomie. En l'absence de toute information géochimique, la valeur de pK_{Na} utilisée est celle recommandée par Dove et Rimstidt (1994), à savoir 7,1; la densité de sites a parcouru l'intervalle [3,5 ; 7] nm^{-2}, la valeur de pK_- l'intervalle [6,5 ; 8,5]. La longueur de Debye est de 12,1 nm pour une solution à 8 $mS.m^{-1}$ et de 7,85 nm pour une solution à 19 $mS.m^{-1}$. L'épaisseur de la double couche étant approximativement le double de la longueur de Debye, le rapport de l'épaisseur sur le rayon de courbure des grains (150 µm) est de respectivement $1{,}6.10^{-4}$ et 10^{-4}, ce qui permet bien de se placer dans l'approximation 1D cartésienne.

La figure 3.13 montre les résultats des calculs pour une solution de NaCl à 8 $mS.m^{-1}$. Le potentiel ζ est compris entre –132 et –45 mV, la conductivité de la double couche entre 547 $nS.m^{-1}$ et 11,5 $\mu S.m^{-1}$ (elle est donc négligeable devant la conductivité du fluide), et le coefficient de couplage électrocinétique entre –1,15 et –0,39 $mV.cm^{-1}$.

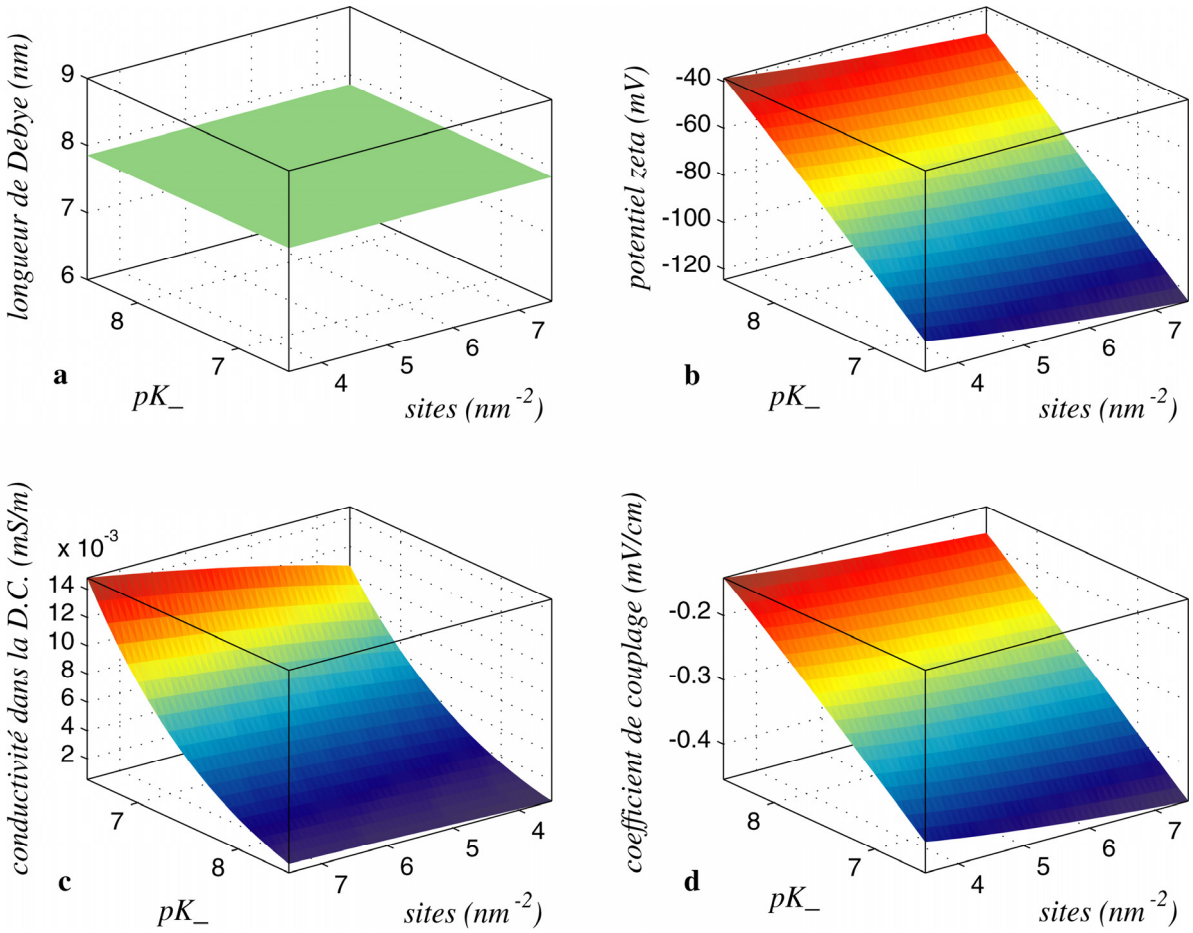


Figure 3.14. Modèle de Revil et Glover appliqué au système quartz 300 µm / solution de NaCl à 19 $mS.m^{-1}$. Paramètres en fonction de la densité de sites et de pK_- pour un pK_{Na} de 7,1: **a**: longueur de Debye; **b**: potentiel ζ; **c**: conductivité de la double couche; **d**: coefficient de couplage électrocinétique.

La figure 3.14 montre les résultats des calculs pour une solution de NaCl à 19 $mS.m^{-1}$. Le potentiel ζ est compris entre –125 et –38 mV, la conductivité de la double couche entre 523 $nS.m^{-1}$ et 14,8 $\mu S.m^{-1}$, et le coefficient de couplage électrocinétique entre –0,46 et –0,15 $mV.cm^{-1}$.

Les valeurs des coefficients apparents déterminées pour les différences de potentiel entre électrodes et réservoir amont sont donc cohérentes avec les intervalles prédits par le modèle. Comme le modèle diverge pour des valeurs de conductivité très faible, il n'a pas été appliqué pour l'eau déionisée.

3.4.2 – Comparaison avec des déterminations expérimentales de la littérature

Nous avons cherché à comparer les coefficients de couplage apparents trouvés avec ceux déterminés par Ahmad (1964), lors de ses expériences en cuve. A partir de ses données, les coefficients de couplage pour un sable de diamètre compris entre 590 et 840 µm (perméabilité 333 D) sont de –2,26 $mV.cm^{-1}$ pour l'eau distillée ($3{,}7.10^{-4}$ $mS.m^{-1}$) , –0,82 $mV.cm^{-1}$ pour une solution de NaCl à 8 $mS.m^{-1}$ et –0,42 $mV.cm^{-1}$ pour une solution à 19 $mS.m^{-1}$ (voir section 1.3.2). Ces valeurs, respectivement 5, 4 et 3 fois plus négatives que nos valeurs moyennes, ne sont pas directement comparables, étant donné que la distribution de notre sable est comprise entre 200 et 400 µm (perméabilité 30 D) (voir section 1.3.1). Pour une solution à 41,7 $mS.m^{-1}$, Ahmad trouve que le coefficient de couplage pour une distribution 350–420 µm (perméabilité 120 D) est égal à 90,6 % du couplage à 590–840 µm. En supposant que ce rapport s'applique pour les conductivités 0, 8 et 19 $mS.m^{-1}$, les coefficients seraient de –2,05, –0,75 et –0,38 $mV.cm^{-1}$, ce qui reste supérieur à nos observations et s'explique sans doute par les différences de perméabilité (voir section 1.3.1).

Les valeurs obtenues par Ogilvy et al. (1969) sur du sable de la rivière Moskva sont également supérieures (–0,7 $mS.m^{-1}$ à 8 $mS.m^{-1}$ [0,45 $mV.cm^{-1}$ sur 160–250 µm; 0,9 $mV.cm^{-1}$ sur 250–314 µm; 0,77 $mV.cm^{-1}$ sur 315–400 µm]; –0,25 $mV.cm^{-1}$ à 19 $mS.m^{-1}$ [0,21 $mV.cm^{-1}$ sur 160–250 µm; 0,32 $mV.cm^{-1}$ sur 250–314 µm; 0,21 $mV.cm^{-1}$ sur 315–400 µm]; voir figure 1.22).

Sur des échantillons de grès de Fontainebleau broyés de taille de grain 150 µm et pour des solutions de chlorure de sodium à pH = 5,7, Lorne et al. (1999) donnent un potentiel ζ de –25 mV à 8 $mS.m^{-1}$ et de –20 mV à 19 $mS.m^{-1}$. L'interpolation des résultats de Morgan et al. (1989) sur le granite de Westerly broyé pour des solutions de NaCl à pH = 5,5 donne à 19 $mS.m^{-1}$ un couplage de –0,21 $mV.cm^{-1}$ et un potentiel ζ de –65 mV. En appliquant la formule de Helmholtz-Smoluchowski à nos résultats (en négligeant la conductivité de la double couche), nous obtenons des valeurs de potentiel ζ de –23 mV et –38 mV respectivement.

Nos valeurs moyennes (–0,20 $mV.cm^{-1}$ à 8 $mS.m^{-1}$ et –0,14 $mV.cm^{-1}$ à 19 $mS.m^{-1}$) sont donc cohérentes avec ce qui est généralement déterminé sur les matériaux de même nature pour des

solutions de NaCl.

3.4.3 – L'hétérogénéité, cause possible des fluctuations du couplage

Les coefficients de couplage apparents du tableau 3.1 conduisent aux deux interrogations suivantes: pourquoi y a-t-il d'aussi grandes fluctuations de L^*? Et, en particulier, pourquoi observe-t-on des inversions du signe de L^* sur les mesures locales – même si elles sont relativement rares?

Les différentes expériences de contrôle (voir section 2.3.3) démontrent que les électrodes fonctionnent correctement, ce qui permet de considérer que les fluctuations observées sont bien réelles. L'existence d'hétérogénéités, physiques et chimiques, pourrait-elle alors expliquer ces fluctuations?

Dans un milieu physiquement hétérogène, les courants électriques locaux de convection (proportionnels au gradient local de pression ∇P) et de conduction (proportionnels au gradient local de potentiel électrique ∇V) entre deux points donnés ne se compensent pas forcément de façon exacte. Le coefficient de couplage apparent local, défini comme le rapport des différences locales ΔV / ΔP, peut alors prendre des valeurs relativement différentes de la valeur théorique. Néanmoins, la conservation de la charge impose la compensation de ces fluctuations à une échelle supérieure à la taille des hétérogénéités, c'est-à-dire que le rapport moyenné sur un volume représentatif $\langle \Delta V / \Delta P \rangle$ doit être égal au coefficient de couplage macroscopique.

Afin de tester l'effet des hétérogénéités des propriétés de transport (porosité et perméabilité), la méthode de simulation sur réseau de Bernabé (1998) a été utilisée. Les équations couplées complètes reliant courant électrique et flux hydraulique sont résolues sur un réseau cubique bidimensionnel, de taille δ, à 20×20 noeuds, dont les branches sont inclinées de 45° par rapport à la direction nominale d'écoulement. La pression est imposée sur les deux faces opposées transverses à cette direction – soit P_{am} et P_{av}. La valeur du coefficient de couplage macroscopique L est fixée à 1 (ce qui revient à se donner une valeur fixe du potentiel ζ). Deux électrodes, espacées de θ, sont placées dans le réseau dans la direction nominale d'écoulement.

On se donne ensuite une distribution log-uniforme de rayons de tubes, d'écart-type sur les rayons s_r et de moyenne $\langle r_p \rangle$. Cette distribution est caractérisée par son degré d'hétérogénéité s_r / $\langle r_p \rangle$. On effectue ensuite 500 réalisations sur cette distribution, les tubes issus de chaque tirage étant disposés aléatoirement dans le réseau, sans longueur de corrélation. Pour chaque réalisation, le potentiel électrique et la pression aux noeuds sont résolus. Le différentiel local de potentiel électrique entre les deux électrodes ΔV est calculé, ainsi que le différentiel de pression "vrai" ΔP_V et

le différentiel de pression interpolé $\Delta P_I = (P_{av} - P_{am}).\delta^{-1}.\theta$. On peut donc définir deux coefficients de couplage locaux apparents: $L_{loc,V} = \Delta V.\ \Delta P_V^{-1}$ et $L_{loc,I} = \Delta V.\ \Delta P_I^{-1}$.

Trois degrés d'hétérogénéité ont été testés: 0,06, 0,4 et 0,8. Deux distances θ ont été utilisées: 20 % et 40 % de δ (dans la cuve, la distance entre électrodes est 23 % de la longueur Y).

Pour chaque degré d'hétérogénéité et pour chaque distance inter-électrodes θ, la moyenne de $L_{loc,V}$ et de $L_{loc,I}$ sur les 500 réalisations est à peu près égale au coefficient de couplage macroscopique L (c'est-à-dire à 1), avec des fluctuations d'une réalisation à l'autre. Le tableau 3.4 donne les valeurs des écarts-type caractérisant ces fluctuations: s_V (associé à $L_{loc,V}$) et s_I (associé à $L_{loc,I}$), ainsi que les valeurs minimales et maximales de $L_{loc,I}$.

s_r / $\langle r_p \rangle$	θ	s_V	s_I	min($L_{loc,I}$)	max($L_{loc,I}$)
0,06	40 %	9.10^{-3}	4.10^{-3}	0,99	1,01
0,06	20 %	0,036	0,015	0,97	1,03
0,4	40 %	0,17	0,081	0,88	1,29
0,4	20 %	0,28	0,16	0,78	1,48
0,8	40 %	0,36	0,24	0,76	1,98
0,8	20 %	0,60	0,70	–0,31	4,60

Tableau 3.4. Fluctuations des couplages calculés sur réseau. Degrés d'hétérogénéité de 0,06, 0,4 et 0,8; distances de calcul de 20 % et 40 % de la taille du réseau. Données calculées sur 500 réalisations pour chaque degré d'hétérogénéité. *Explications dans le texte*. (*courtoisie de Y. Bernabé*).

Les fluctuations du coefficient de couplage apparent par rapport à sa valeur moyenne (égale à la valeur du coefficient macroscopique) augmentent avec l'hétérogénéité, et décroissent lorsque la distance inter-électrodes augmente. A très forte hétérogénéité, il y a possibilité de changement local du signe.

Si l'on suppose une proportionnalité entre taille des pores et taille des grains, le degré d'hétérogénéité du sable utilisé est d'environ 0,2, ce qui est apparemment insuffisant, compte tenu des résultats du tableau 3.4, pour obtenir des valeurs négatives du coefficient de couplage local. Cependant, ces simulations numériques ne sont que bidimensionnelles (avec une connectivité de 4), et ont été effectuées sur des réseaux relativement petits, ce qui n'est pas forcément réaliste. Ces simulations ne donnent qu'une idée qualitative du comportement du coefficient de couplage. La topologie, la dimensionnalité et la taille du réseau de simulation peuvent en effet avoir une influence sur l'estimation des propriétés de transport du milieu (e.g., Bernabé et al., 2003). Le sable peut d'autre part présenter des fluctuations locales de tassement, ce qui pourrait créer des structures d'hétérogénéité plus importantes que celles produites par des variations de taille de grain (i.e., s_r / $\langle r_p \rangle$ supérieur à 0,2).

Concernant les hétérogénéités chimiques, il ne faut pas oublier que le sable contient des

micas noirs (moins de 2%) et de la muscovite (moins de 0,5%). Ces minéraux, même dispersés, modifient peut-être la distribution de potentiel électrique.

Enfin, la présence d'un "front d'onde" lors de changements brusques du niveau d'eau dans les réservoirs (figures 3.4 et 3.5) suggère que les propriétés de transport du milieu sont sensibles aux variations de pression (e.g., Revil, 2002; Revil et Cathles, 2002; Revil et al., 2003). Les équations de l'écoulement ne seraient alors plus linéaires, à cause de la dépendance de la perméabilité à la pression. Cette non-linéarité pourrait amplifier les effets de hétérogénéités déjà présentes dans le milieu.

* * *

3.5 – RESUME

Les expériences d'électrocinétisme ont permis de vérifier quelques propriétés bien connues, comme la proportionnalité entre la différence de potentiel électrique mesurée et le différentiel de charge hydraulique appliqué entre les électrodes, ou encore la raison inverse entre la concentration en sel et l'intensité du signal électrique. Si l'ordre de grandeur des coefficients de couplages locaux déterminé est cohérent avec les valeurs expérimentales de la littérature ou avec le modèle de Revil et Glover (1997, 1998), une dispersion inattendue a cependant été observée dans les résultats, ainsi que l'existence de couplages locaux positifs. Cette dispersion résulte probablement d'hétérogénéités locales – hétérogénéités chimiques dues à la présence de la phase secondaire constituée par les micas, ou, plus probablement, hétérogénéités structurelles (comme par exemple un tassement différencié du sable), comme le laissent à penser les simulations sur réseau.

* * *

REFERENCES LIEES AU CHAPITRE 3

AHMAD M. U., 1964. A laboratory study of streaming potentials. *Geophysical Prospecting*, 12, 49-64.

BERNABE Y., 1998. Streaming potential in heterogeneous networks. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B9), 20827-20841.

BERNABE Y., BRUDERER-WENG C. et MAINEULT A., 2003. Permeability fluctuations in heterogeneous networks with different dimensionality and topology. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B7), 2351, doi: 10.1029/2002JB002326.

DOVE P. M. et RIMSTIDT J. D., 1994. Silica water interactions. In: Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Ed: P. J. HEANEY, C. T. PREWITT et G. V. GIBBS. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 29, 259-308.

HIEMSTRA T. et VAN RIEMSDIJK W. H., 1990. Multiple activated complex dissolution of metal (hydr)oxides: a thermodynamic approach applied to quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*, 136, 132-150.

ILER R. K., 1979. The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley and Sons, New York.

JORGENSEN S. S. et JENSEN A. T., 1967. Acid-base properties of quartz suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, 71 (5), 745-750.

KOSMULSKI M., 1996. Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 117, 201-214.

KOSMULSKI M., HARTIKAINEN J., MACZKA E., JANUSZ W. et ROSENHOLM J. B., 2002. Multiinstrument study of the electrophoretic mobility of fumed silica. *Analytical Chemistry*, 74 (1), 253-256.

LORNE B., PERRIER F. et AVOUAC J.-P., 1999. Streaming potential measurements 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B8), 17857-17877.

MORGAN F. D., WILLIAMS E. R. et MADDEN T. R., 1989. Streaming potential properties of Westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research*, 94 (B9), 12449-12461.

OGILVY A. A., AYED M. A. et BOGOSLOVSKY V. A., 1969. Geophysical studies of water leakages from reservoirs. *Geophysical Prospecting*, 17, 36-62.

O'KONSKI C. T., 1960. Electric properties of macromolecules V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 64 (5), 605-619.

PARK J. et REGALBUTO J. R., 1995. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. *Journal of Colloid and Interface Science*, 175, 239-252.

PERRIER F. et FROIDEFOND T., 2003. Electrical conductivity and streaming potential coefficient in a moderately alkaline lava serie. *Earth and Planetary Science Letters*, 210, 351-363.

REVIL A., 1995. Conductivité électrique et potentiel spontané dans les milieux poreux: de la théorie à l'analyse des mesures en forage. *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

REVIL A. et GLOVER P. W. J., 1997. Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review B*, 55 (3), 1757-1773.

REVIL A. et GLOVER P. W. J., 1998. Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays. *Geophysical Research Letters*, 25 (5), 691-694.

REVIL A., PEZARD P. A. et GLOVER P. W. J., 1999. Streaming potential in porous media 1. Theory of the zeta potential. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20021-20031.

REVIL A., 2002. Genesis of mud volcanoes in sedimentary basins: a solitary wave-based mechanism. *Geophysical Research Letters*, 29 (12), 1574, doi: 10.1029/2001GL014465.

REVIL A. et CATHLES III L. M., 2002. Fluid transport by solitary waves along growing faults. A field example from the South Eugene Island Basin, Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 202, 321-335.

REVIL A., SARACCO G. et LABAZUY P., 2003. The volcano-electric effect. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B5), 2251, doi: 10.1029/2002JB001835.

RUSTAD J. R., WASSERMAN E., FELMY A. R. et WILKE C., 1998. Molecular dynamics study of proton binding to silica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198, 119-129.

SAHAI N. et SVERJENSKY D. A., 1997. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826.

SCHRIEVER W. et BLEIL C. E., 1957. Streaming potential in spherical-grain sands. *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (3), 170-176.

SEIDEL A., LOBBUS M., VOGELSBERGER W. et SONNEFELD J., 1997. The kinetics of dissolution of silica 'monospher' into water at different concentrations of background electrolyte. *Solid State Ionics*, 101-103, 713-719.

SJOBERG S., 1996. Silica in aqueous environments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, 51-57.

SVERJENSKY D. A. et SAHAI N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20), 3773-3797.

VOGELSBERGER W., LOBBUS M., SONNEFELD J. et SEIDEL A., 1999. The influence of ionic strength on the dissolution process of silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, 311-319.

CHAPITRE 4
TRANSPORT

Les expériences ci-après ont pour objectif l'étude de la réponse électrique engendrée par le transport d'un électrolyte en milieu poreux, en conditions de fluide stagnant (diffusion) et en conditions d'écoulement en régime hydraulique permanent (advection).

Le principe général des expériences consiste à établir un régime de stagnation ou d'écoulement, à l'équilibre mécanique et chimique, puis à injecter instantanément dans le réservoir amont du système un petit volume de solution électrolytique saturée, négligeable devant le volume du réservoir amont. La concentration du réservoir amont est ainsi augmentée de façon très rapide, créant une marche de concentration au niveau du plan $y = 0$. Ce front de concentration va ensuite diffuser dans la partie centrale de la cuve (conditions de stagnation) ou être transporté par advection (conditions d'écoulement).

Les électrodes de mesure sont disposées de façon identique aux expériences d'écoulement (voir section 3.2.1 et figure 3.4). L'électrode de référence est placée dans le réservoir A (i.e., en amont), sur la ligne $x = 0$, à la cote $z = 8{,}4$ cm pour l'expérience de diffusion et l'expérience d'advection bidimensionnelle, et à la cote $z = 8$ cm pour les deux expériences d'advection unidimensionnelles. Les caractéristiques de l'acquisition et de l'échantillonnage sont les mêmes que pour les expériences d'écoulement.

* * *

4.1 – DIFFUSION DE CHLORURE DE SODIUM

4.1.1 – Protocole expérimental

Pour l'expérience de diffusion, la cuve, remplie de sable à hauteur de 21 cm, a été mise en eau à une hauteur de 20 cm, avec de l'eau déionisée. Après atteinte de l'équilibre, l'enregistrement a été déclenché. Au bout de deux heures, destinées à déterminer les offsets sur les différences de potentiel (voir section 2.5.3), environ 7,7 cm^3 de solution de chlorure de sodium saturée (soit 2,74 g de NaCl) ont été ajoutés dans le réservoir A. Le contenu de ce réservoir a aussitôt été doucement mélangé, afin d'obtenir une solution homogène. La conductivité électrique du réservoir A est alors

passée de 0,1 mS.m^{-1} à 225 mS.m^{-1} (1,04 g.L^{-1} ou 1,78.10^{-2} mol.L^{-1}).

Compte tenu des phénomènes d'évaporation, les pertes de niveau dans les deux réservoirs ont été régulièrement compensées. Les contenus des deux réservoirs ont été homogénéisés par agitation deux fois par jour. Les différences de potentiel et la température ont été enregistrées en continu pendant 11 jours. Etant donné cette très longue durée, une seule expérience de ce type a été effectuée.

Les différences de potentiel sont réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection.

4.1.2 – Résultats expérimentaux

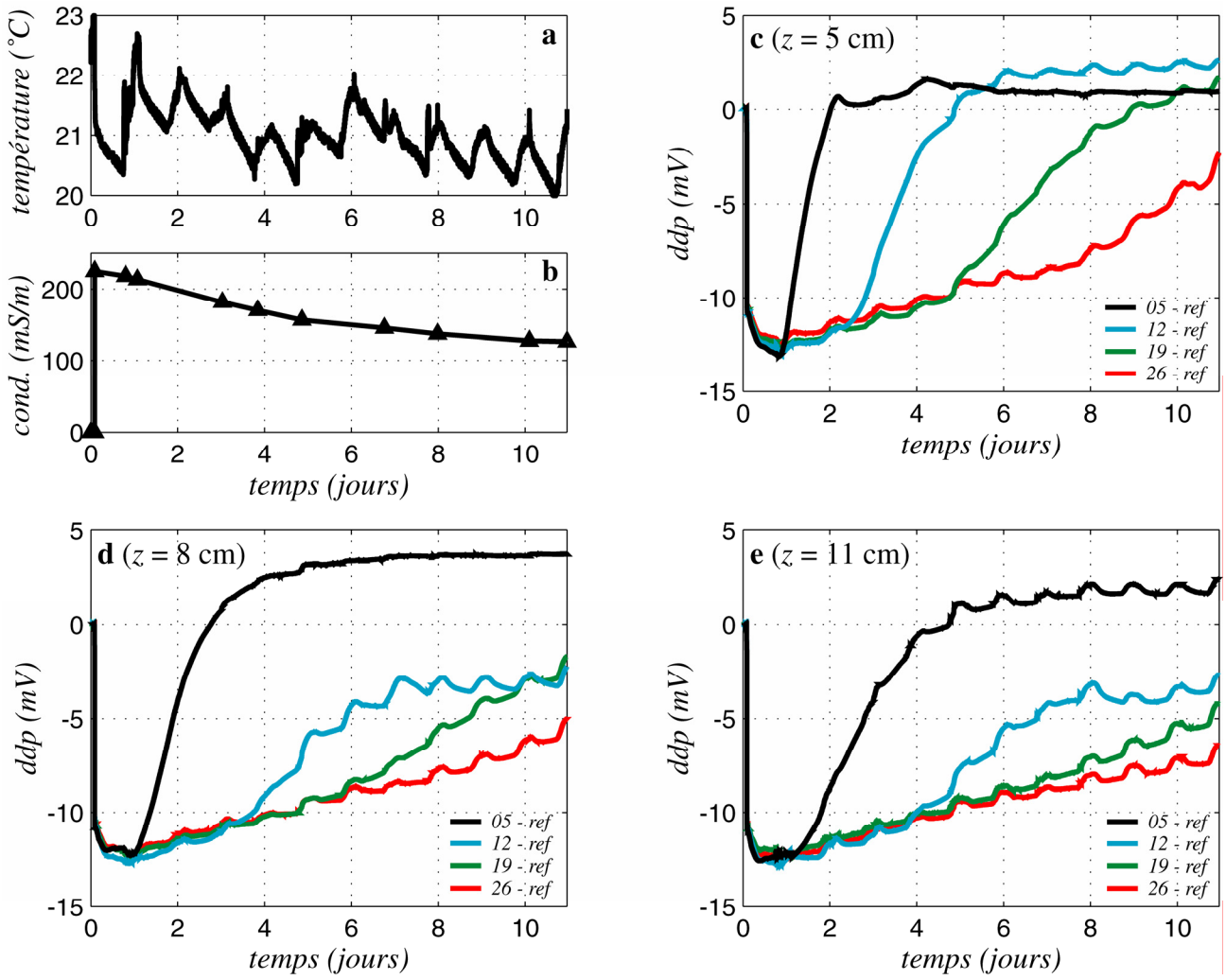


Figure 4.1. Différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence pour l'expérience de diffusion de NaCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: température ambiante; **b**: conductivité électrique du réservoir amont; **c**: ddp à la cote z = 5 cm; **d**: à z = 8 cm; **e**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm (*voir figure 3.4*). Le front salin diffuse plus rapidement au fond du bac (**c**).

La conductivité du réservoir d'injection σ_{am} diminue de façon exponentielle au cours du

temps (figure 4.1.b). La loi de décroissance déterminée par moindres carrés est σ_{am} = 0,1 + 225.exp(–6,1708.10^{-7}.t) (conductivité en mS.m^{-1}, temps en secondes à partir du temps d'injection). A la fin de l'expérience, σ_{am} est réduite à 56 % de sa valeur initiale, soit 126 mS.m^{-1}. La conductivité de l'aval σ_{av} est restée stable: le sel n'a donc pas diffusé sur toute la longueur de sable.

Les figures 4.1.c, d et e montrent l'évolution des différences de potentiel par rapport au réservoir d'injection. Dès l'injection, les différences chutent brusquement, à cause du fort contraste de concentration entre réservoir et partie centrale de la cuve. Un minimum est atteint au bout d'une journée environ. Les différences de potentiel retournent ensuite vers zéro, plus ou moins lentement en fonction de la distance et de la profondeur: les différences pour les électrodes les plus proches (i.e., à y = 5 cm) redeviennent nulles au bout de 2 jours pour la série la plus profonde (z = 5 cm), 4 jours pour la série intermédiaire (z =8 cm) et 6 jours pour la série la moins profonde (z = 11 cm).

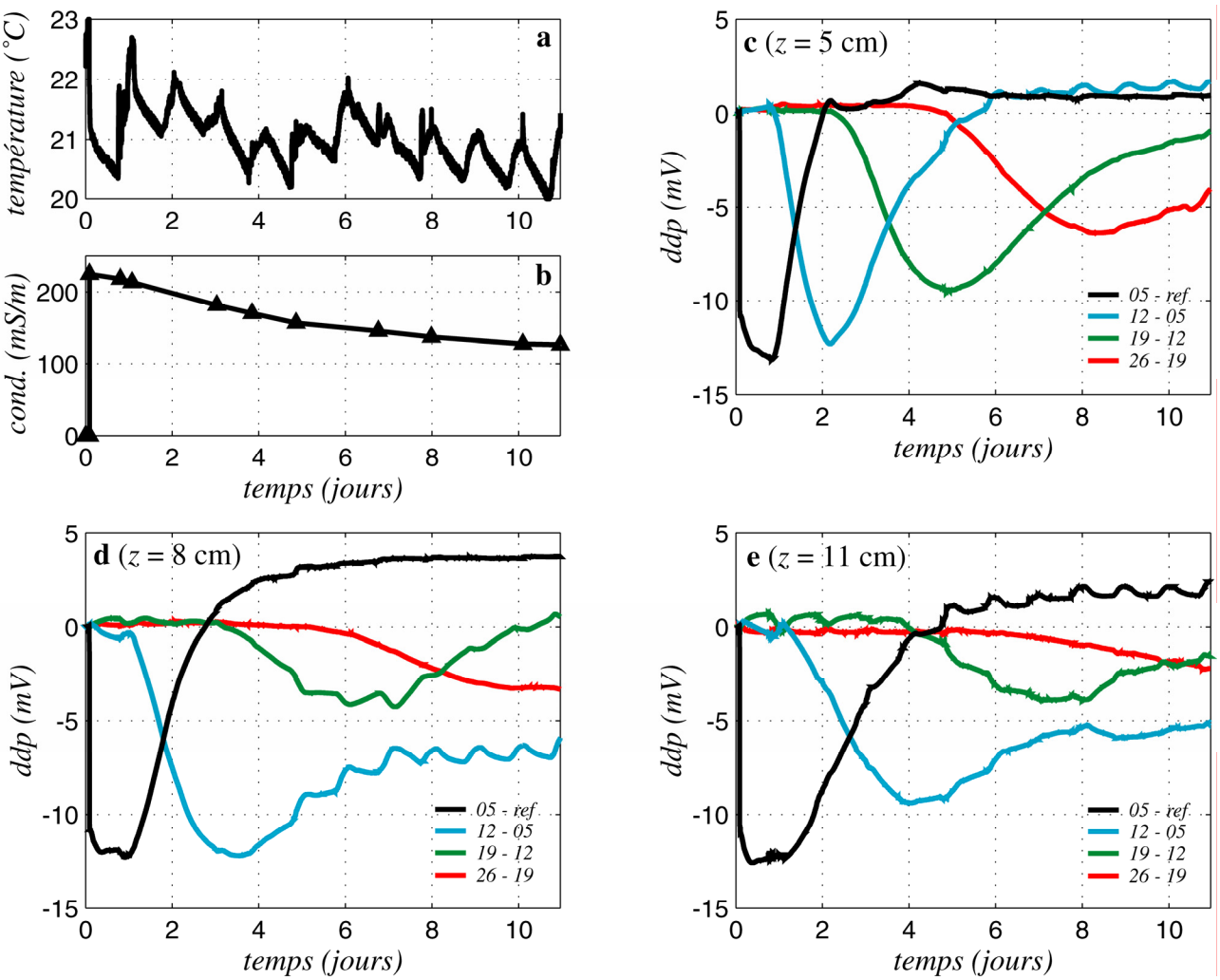


Figure 4.2. Différences de potentiel (ddp) locales pour l'expérience de diffusion de NaCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: température ambiante; **b**: conductivité électrique du réservoir amont; **c**: ddp à la cote z = 5 cm; **d**: à z = 8 cm; **e**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*). La diminution des amplitudes et l'élargissement des courbes avec la distance sont typiques d'un comportement diffusif.

Les différences de potentiel locales sont présentées sur les figures 4.2.c, d et e. Le comportement typiquement diffusif transparaît clairement, notamment pour la série à z = 5 cm: diminution de l'amplitude et augmentation de la largeur des courbes avec le temps. Des différences entre les différentes profondeurs sont également visibles, notamment sur les temps des minima, peut-être à cause du différentiel de densité entre fluide primaire et solution saline.

Les effets des oscillations diurnes de la température (figure 4.1.a) sur les potentiels atteignent 1 mV d'amplitude. Leur période étant très inférieure aux variations du signal de diffusion et leur amplitude étant négligeable, aucune correction n'a été effectuée (voir section 2.3.3.d).

4.1.3 –Modélisation et discussion

4.1.3.a. – Equation du potentiel de jonction

Au début du 20^{e} siècle, dans le but de vérifier ou d'infirmer les théories de Debye et Hückel sur la physique des solutions électrolytiques, le potentiel de jonction a été l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales et théoriques, notamment sur des cellules liquide-liquide (e.g., Harned, 1926; Taylor, 1929; Guggenheim, 1929, 1930abc). Le principe général de ces cellules consiste à mettre en contact deux solutions électrolytiques au repos; il se forme alors une couche d'interdiffusion entre les deux phases. L'étude du potentiel électrique entre les deux extrémités de la cellule permet de déduire des informations sur la nature de cette diffusion. Nous rappelons ici brièvement les équations de diffusion inter-électrolytique (sur les problèmes de diffusion, on pourra notamment se reporter à Onsager et Fuoss, 1932; Onsager, 1945; Anderson, 1981).

Soit un électrolyte contenant N espèces ioniques. Si la concentration de l'espèce i C_i varie dans l'espace, le gradient de concentration est la source d'un flux diffusif $\mathbf{j}_i$:

$$\mathbf{j}_i = -\frac{\lambda_i}{\mathrm{e}}.C_i.\nabla\mu_i$$

où λ_i est la mobilité ionique et μ_i le potentiel chimique de l'espèce i. Le potentiel chimique en solution diluée idéale étant donné par:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A}}.\ln C_i + Z_i.\mathrm{e}.V$$

où μ_i^0 est le potentiel standard, Z_i la valence de l'espèce multipliée par le signe de la charge et V le potentiel traduisant l'interaction électrostatique entre les charges, le flux diffusif peut s'exprimer en fonction de la concentration:

$$\mathbf{j}_i = -\lambda_i.\frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A}.\mathrm{e}}.\nabla C_i - Z_i.\lambda_i.C_i.\nabla V$$

L'équation de conservation appliquée au flux diffusif permet d'obtenir pour chaque espèce

l'équation générale de la diffusion (équation de Nernst-Planck):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \bullet \mathbf{j}_i = \frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A.e}}.\lambda_i.\Delta C_i + Z_i.\lambda_i.\nabla \bullet \left(C_i.\nabla V\right)$$

Le terme multiplicateur du laplacien de la concentration est appelé coefficient de diffusion ionique: $D_i = \mathrm{R}.T.(\mathrm{A.e})^{-1}.\lambda_i$. A ces N équations s'ajoute la condition d'électroneutralité:

$$\sum_{i=1}^{N} Z_i.C_i = 0$$

Dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique tel que le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium, la condition d'électroneutralité s'écrit $C_+ = C_- = C$, et le système se simplifie en:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C}{\partial t} = D_+.\Delta C + \lambda_+.\nabla \bullet \left(C.\nabla V\right) \\ \dfrac{\partial C}{\partial t} = D_-.\Delta C - \lambda_-.\nabla \bullet \left(C.\nabla V\right) \end{cases} \qquad (4.1)$$

Multipliant la première équation par λ_- et la seconde par λ_+ et faisant la somme, on retrouve la deuxième loi de Fick de la diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 2.\frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A.e}}.\frac{\lambda_-.\lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+}.\Delta C = D_m.\Delta C \qquad (4.2)$$

où D_m est le coefficient de diffusion moléculaire du sel (sa définition est dite relation de Nernst-Einstein; e.g., Einstein, 1902). En supposant qu'il n'y a pas de sources externes de courants, l'intégration de l'une ou l'autre des équations de (4.1) dans lesquelles $\partial_t C$ a été remplacé par son expression (4.2) conduit à l'équation de Planck-Henderson:

$$\nabla V = \frac{\mathrm{R}.T}{\mathrm{A.e}}.\frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+}.\frac{\nabla C}{C} = \alpha.\frac{\nabla C}{C} \qquad (4.3)$$

α étant le couplage de potentiel de jonction dans le fluide. Le potentiel électrique dépend donc non seulement du contraste relatif (et non absolu) de concentration, mais aussi du différentiel de mobilité entre les deux espèces. Son évolution au cours du temps dépendra de l'évolution de C, tandis que son amplitude et son signe dépendront des espèces ioniques en présence.

Les équations (4.2) et (4.3) ne sont valables qu'en milieu liquide. Ces équations sont aisément transposables au milieu poreux à la condition que les phénomènes de conduction dans la double couche soient négligeables (Johnson et Sen, 1988; Sen, 1989; Revil, 1995; Revil et al., 1996; Revil, 1999). Si c'est le cas, l'équation (4.2) peut s'appliquer simplement en divisant le coefficient de diffusion par un facteur géométrique G_D, souvent pris égal à la tortuosité τ (elle-même égale à la porosité multipliée par le facteur de formation électrique; Revil, 1995, 1999) – on note $D^* = D_m / G_D$. Quant au coefficient α, il doit être multiplié par un coefficient G_α égal à la porosité (Revil, 1995, 1999) – on note $\alpha^* = \varphi.\alpha$.

4.1.3.b – Modélisation 1D

Nous avons d'abord supposé les effets gravitaires négligeables, c'est-à-dire que la distribution de concentration est considérée unidimensionnelle. L'équation de la diffusion en milieu poreux à résoudre pour obtenir la concentration s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* . \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

Cette équation a été discrétisée en différences finies centrées selon le schéma de Crank-Nicholson:

$$\forall (n, j) \in \mathbb{N} \times [\![2, N_y - 1]\!]$$
$$-c.C_{j-1}^{\,n+1} + (1+2.c).C_j^{\,n+1} - c.C_{j+1}^{\,n+1} = c.C_{j-1}^{\,n} + (1-2.c).C_j^{\,n} + c.C_{j+1}^{\,n}$$

avec $c = 2^{-1}.D^*.\Delta t.\Delta y^{-2}$, où N_y est le nombre de points en y, Δy le pas en y (égal à $Y.(N_y - 1)^{-1}$), Δt le pas en temps et C_j^n la concentration au point $y_j = (j - 1).\Delta y$ et au temps $t_n = n.\Delta t$. Ce schéma est intrinsèquement stable et de deuxième ordre en temps (e.g., Press et al., 1992). Pour les conditions aux limites, la concentration au point $y = 0$ est prise égale à la concentration expérimentale, soit $C(0,t) = 7{,}91.10^{-6} + 1{,}78.10^{-2}.\exp(-6{,}1708.10^{-7}.t)$, et le flux en $y = Y$ est supposé nul, compte tenu du fait que la conductivité du réservoir B n'a pas varié durant l'expérience. En supposant le coefficient de couplage de jonction constant, et notant y_e l'abscisse de l'électrode de mesure, la différence de potentiel de diffusion ΔV entre l'électrode et le réservoir A s'obtient par intégration directe de l'équation (3):

$$\Delta V = V_{elec.mesure} - V_{elec.reference} = \int_0^{y_e} \alpha^* . \frac{1}{C} . \frac{\partial C}{\partial y} . dy = \alpha^* . \left(\ln C(y_e) - \ln C_{am} \right) \qquad (4.4)$$

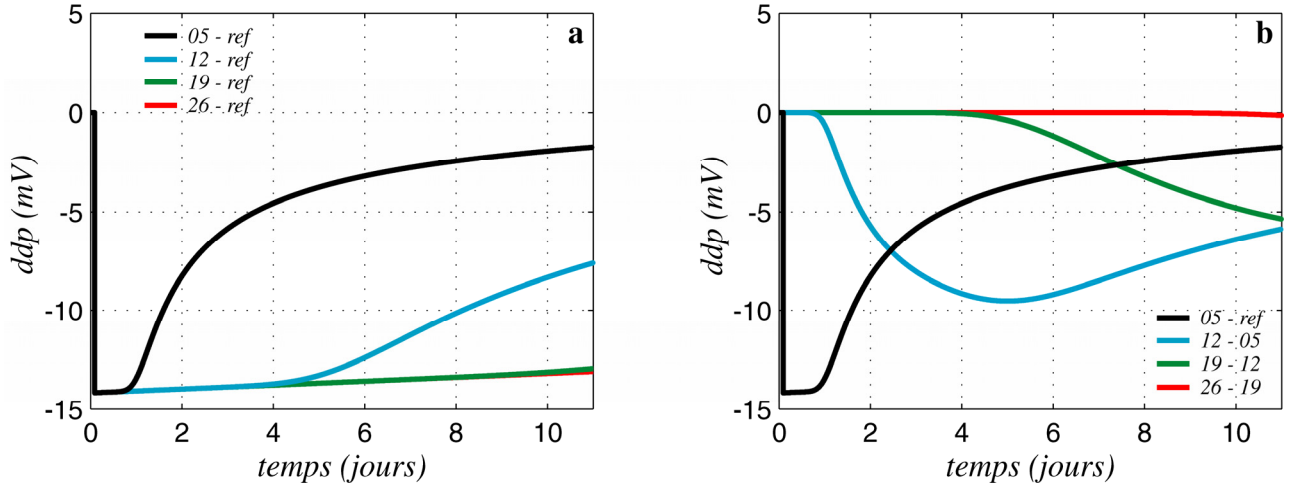


Figure 4.3. Modélisation 1D de la diffusion, $D^* = D_m / \tau$. **a**: différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence; *courbe noire*: électrode de mesure à y = 5 cm; *bleue*: à y = 12 cm; *verte*: à y = 19 cm; *rouge*: à y = 26 cm. **b**: ddp locales; *courbe noire*: ddp entre l'électrode à y = 5 cm et la référence; *bleue*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *verte*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *rouge*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*).

Sans information a priori sur le coefficient géométrique G_D, nous utilisé la formule courante $D^* = D_m / \tau$, où $D_m = D_{NaCl} = 1{,}58.10^{-9}$ m^2.s^{-1}. La tortuosité τ a été estimée à 1,48 (section 2.4.5), ce qui donne un coefficient de diffusion effectif de $1{,}07.10^{-9}$ m^2.s^{-1}. La figure 4.3 montre les différences de potentiel ainsi calculées. La forme des courbes est globalement semblable à celles de courbes expérimentales, notamment pour les différences locales. Cependant, les temps d'arrivée de leurs minima ne correspondent pas, ce qui laisse à penser que le coefficient G_D utilisé est inapproprié. Les amplitudes sont en bon accord avec les amplitudes observées.

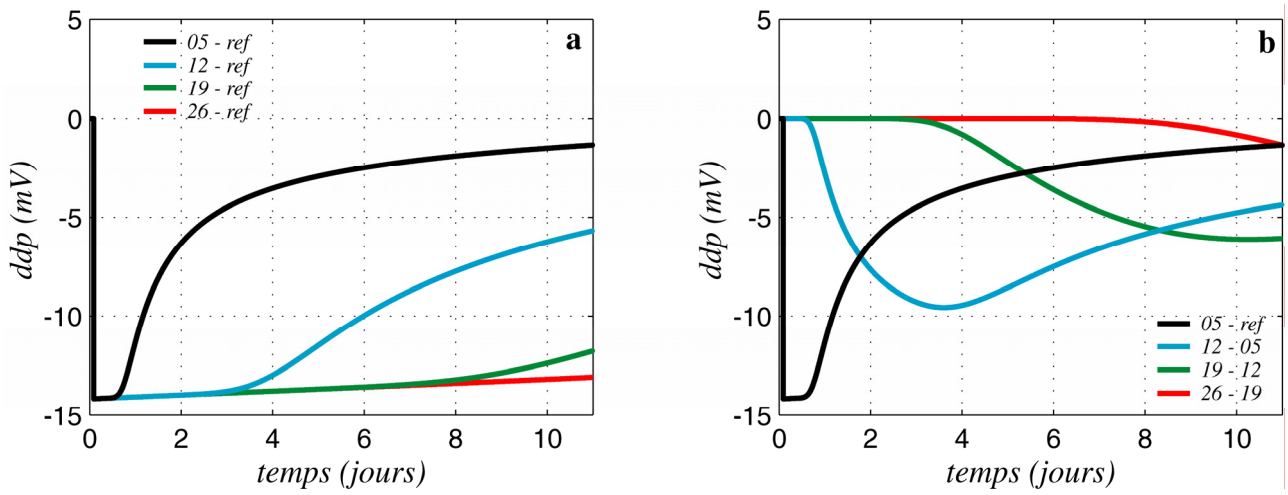


Figure 4.4. Modélisation 1D de la diffusion, $D^* = D_m$.. **a**: différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence; *courbe noire*: électrode de mesure à y = 5 cm; *bleue*: à y = 12 cm; *verte*: à y = 19 cm; *rouge*: à y = 26 cm. **b**: ddp locales; *courbe noire*: ddp entre l'électrode à y = 5 cm et la référence; *bleue*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *verte*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *rouge*: à y = 26 cm et y = 19 cm. (*voir figure 3.4*).

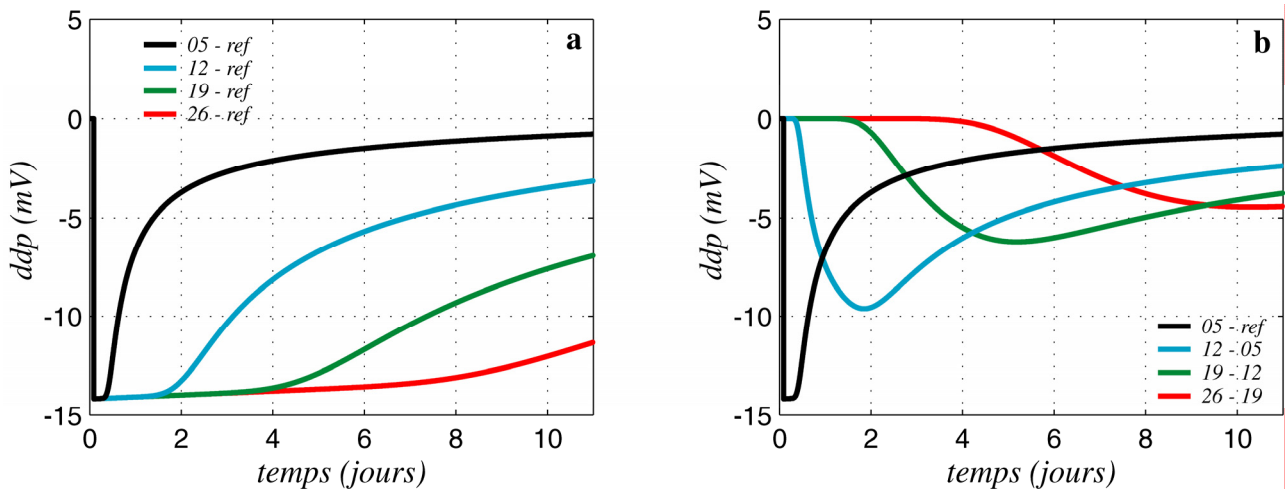


Figure 4.5. Modélisation 1D de la diffusion, $D^* = 2.D_m$.. **a**: différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence; *courbe noire*: électrode de mesure à y = 5 cm; *bleue*: à y = 12 cm; *verte*: à y = 19 cm; *rouge*: à y = 26 cm. **b**: ddp locales; *courbe noire*: ddp entre l'électrode à y = 5 cm et la référence; *bleue*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *verte*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *rouge*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*).

Afin de vérifier l'influence de D^*, nous avons calculé les différences de potentiel pour G_D = 1 (D^* = 1,59.10^{-9} m^2.s^{-1}, figure 4.4) et G_D = 0,5 (D^* = 3,18.10^{-9} m^2.s^{-1}, figure 4.5) – le fait que le coefficient de diffusion du sel dans le milieu poreux soit supérieur au coefficient de diffusion dans l'électrolyte libre peut résulter des interactions électrostatiques entre anions et cations combinées à des phénomènes liés à la conduction dans la double couche (e.g., Revil, 1995; Revil et al., 1996; Revil, 1999). Le premier cas semble globalement en accord avec la série expérimentale z = 11 cm, le second avec la série expérimentale z = 5 cm: ces différences peuvent-elles être dues à des variations de G_D avec la profondeur (par exemple à cause d'une diminution de la porosité du sable par compaction), où peuvent-elles s'expliquer par des phénomènes gravitaires?

4.1.3.c – Modélisation 2D

Pour prendre en compte les éventuels effets gravitaires résultant du contraste de densité entre l'électrolyte du réservoir d'injection et le reste du fluide, nous avons calculé en deux dimensions l'évolution de la concentration du fluide dans la cuve en utilisant le code développé par Ackerer, Younes et Mosé (Ackerer et al., 1999; Younes et al., 1999), qui intègre aux équations du transport les contrastes de densité. Ce code résout les équations du flux hydraulique (i.e., loi de Darcy et conservation de la masse) et l'équation du transport (e.g., Ackerer et al., 2004):

$$\begin{cases} \mathbf{U} = -\dfrac{k}{\eta}.\nabla\left(P - \rho_f.g\right) \\ \dfrac{\partial\left(\varphi.\rho_f\right)}{\partial t} + \nabla\bullet\left(\rho_f.\mathbf{U}\right) = \rho_f.q \\ \dfrac{\partial\left(\varphi.\rho_f.\omega\right)}{\partial t} + \nabla\bullet\left(\rho_f.\omega.\mathbf{U}\right) - D^*.\nabla\bullet\left(\rho_f.\nabla\omega\right) = \omega_S.q \end{cases}$$

où ω est la fraction de masse en sel, linéarisée sous la forme $\omega = (\rho_f - \rho_{eau}) / (\rho_{max} - \rho_{eau})$, ρ_{eau} étant la masse volumique de l'eau et ρ_{max} étant égal à 1200 g.L^{-1}, ω_S est la fraction de masse à la source et q le terme source. Les équations de l'écoulement et la composante diffusive de l'équation transport sont résolues par éléments finis mixtes hybrides, la composante advective du transport par éléments finis discontinus combinés à une procédure de limitation de pente. La zone centrale de la cuve a été discrétisée en carrés de 5 mm de côté (soit 62 × 40 éléments).

La masse volumique de la solution saline dans le réservoir amont juste après l'injection est de 1001,4 g.L^{-1}, soit une fraction de masse de 7 ‰. La loi expérimentale d'évolution de la concentration amont sert de condition aux limites appliquée sur le plan y = 0 (section 4.1.2), ce qui suppose l'homogénéité du réservoir amont à tout instant.

Les figures 4.6 et 4.7 montrent les champs de vitesse **U** et les fronts de conductivité du fluide correspondants après 1 et 9 jours respectivement, pour un coefficient de diffusion effectif

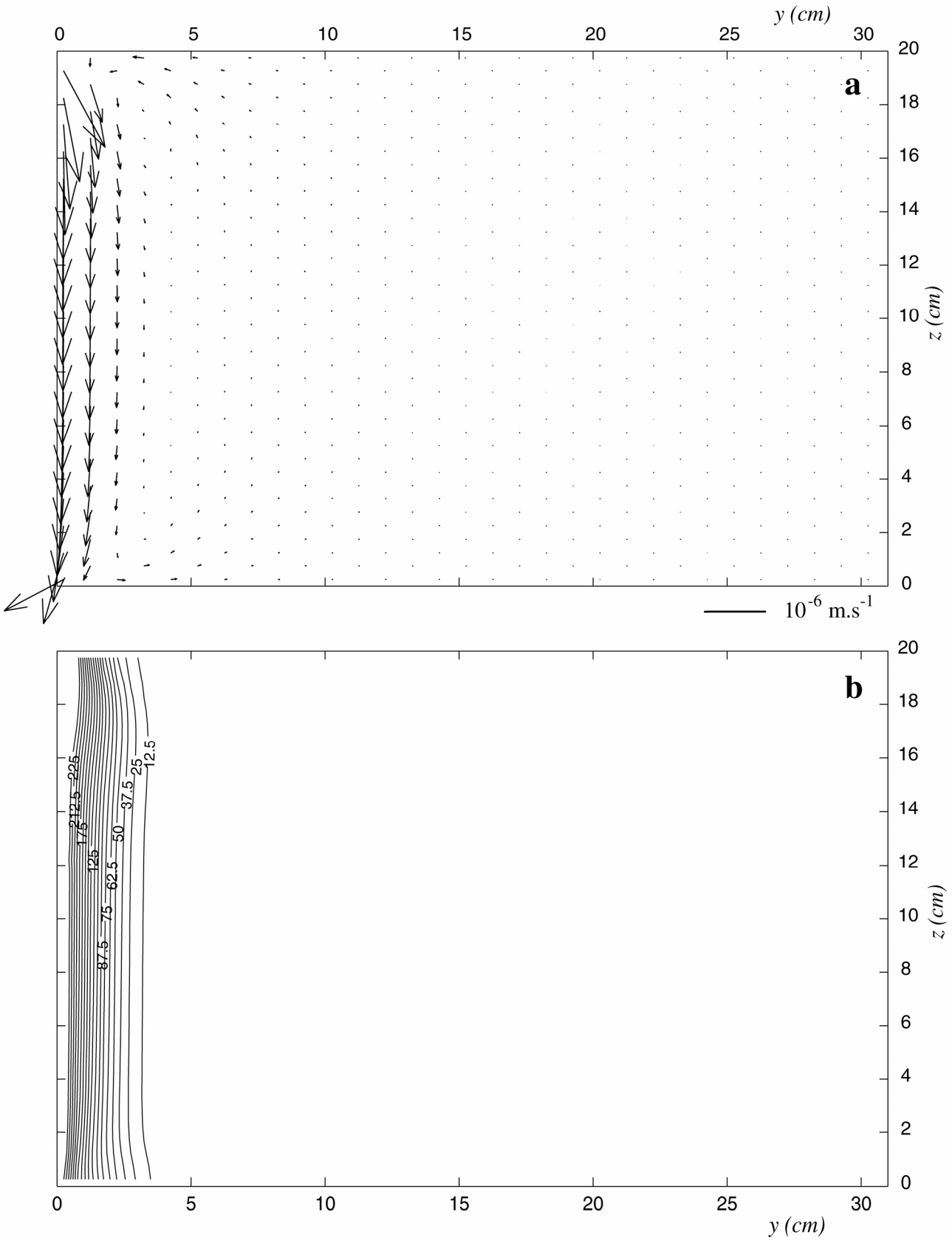


Figure 4.6. Champ de vitesse (a) et front de conductivité (b) pour $D^* = D_m$ après 1 jour (*vue longitudinale de la partie centrale de la cuve*). **a:** le champ de vitesse **U** montre l'établissement d'une circulation verticale descendante par gravité sur les 2,5 premiers centimètres du bac; le fluide ayant en outre tendance à retourner dans le réservoir amont. **b:** le front de conductivité de fluide correspondant (*lignes d'isovaleurs en mS.m^{-1}*) s'écarte légèrement de la forme droite en haut et au fond du bac.

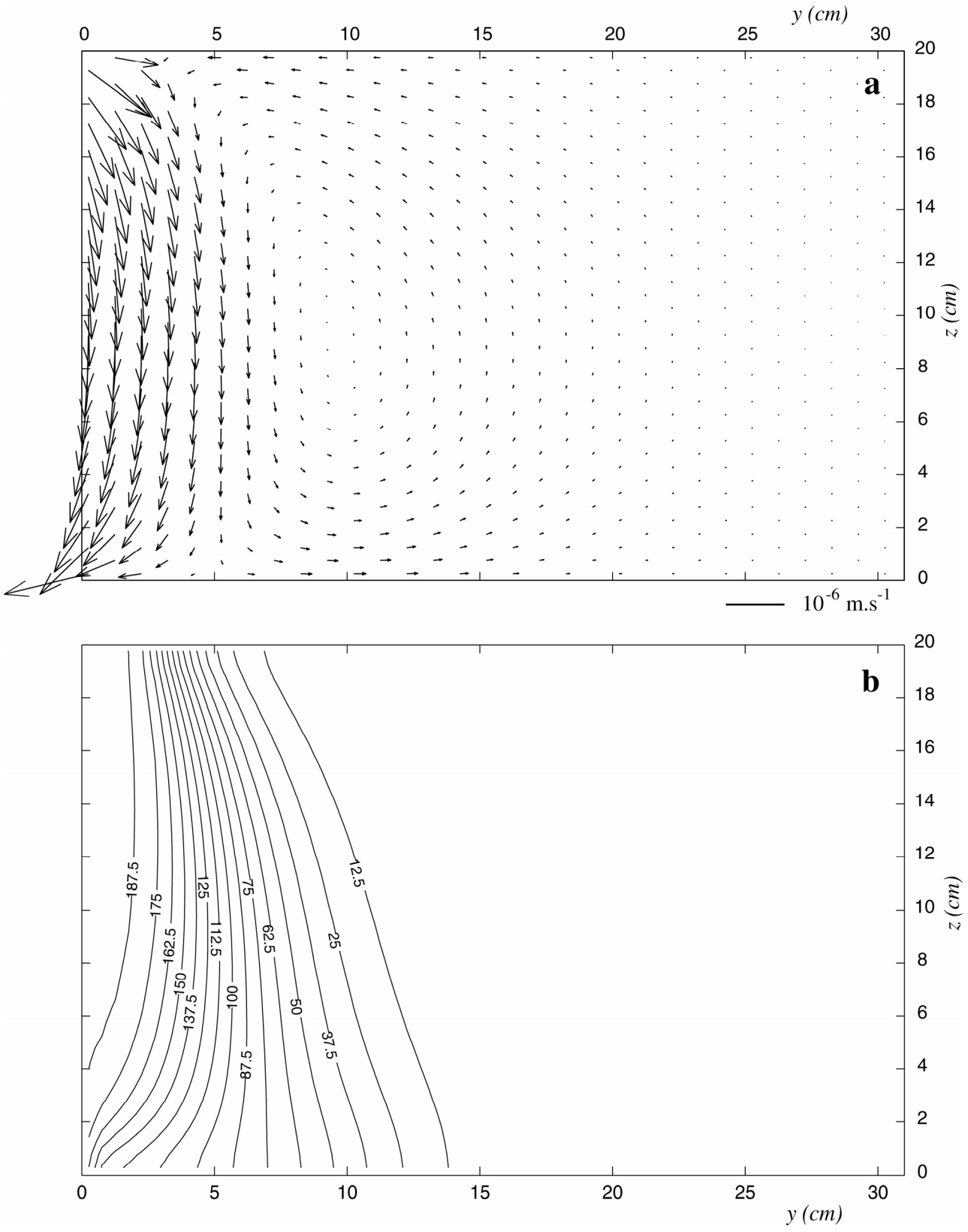


Figure 4.7. Champ de vitesse (a) et front de conductivité (b) pour $D^* = D_m$ après 9 jours (*vue longitudinale de la partie centrale de la cuve*). **a:** le champ de vitesse **U** témoigne de l'établissement de deux cellules convectives, l'une vers le réservoir, l'autre vers le reste de la partie centrale de la cuve (l'axe de séparation étant après 9 jours à environ 5 cm du réservoir d'injection). **b:** le front de conductivité de fluide correspondant (*lignes d'isovaleurs en mS.m^{-1}*) prend une forme inclinée à l'avant, tandis qu'à l'arrière la circulation gravitaire fait qu'il que la densité est plus élevée vers le haut de la cuve que vers le fond.

égal au coefficient de diffusion moléculaire. Les champs de vitesse montrent la mise en place de deux cellules convectives, l'une vers le réservoir d'injection, l'autre vers le reste de la cuve. Cette convection résultant du différentiel de densité explique d'une part la forme inclinée de l'avant du front, plus étendu vers le fond que vers le haut de la cuve, et d'autre part la présence de fluide plus dense au dessus de fluide plus léger près du réservoir. Les champs et les fronts calculés pour des coefficients effectifs égaux à $D_m.\tau^{-1}$ et $2.D_m$ ont une cinétique différente, mais une forme semblable.

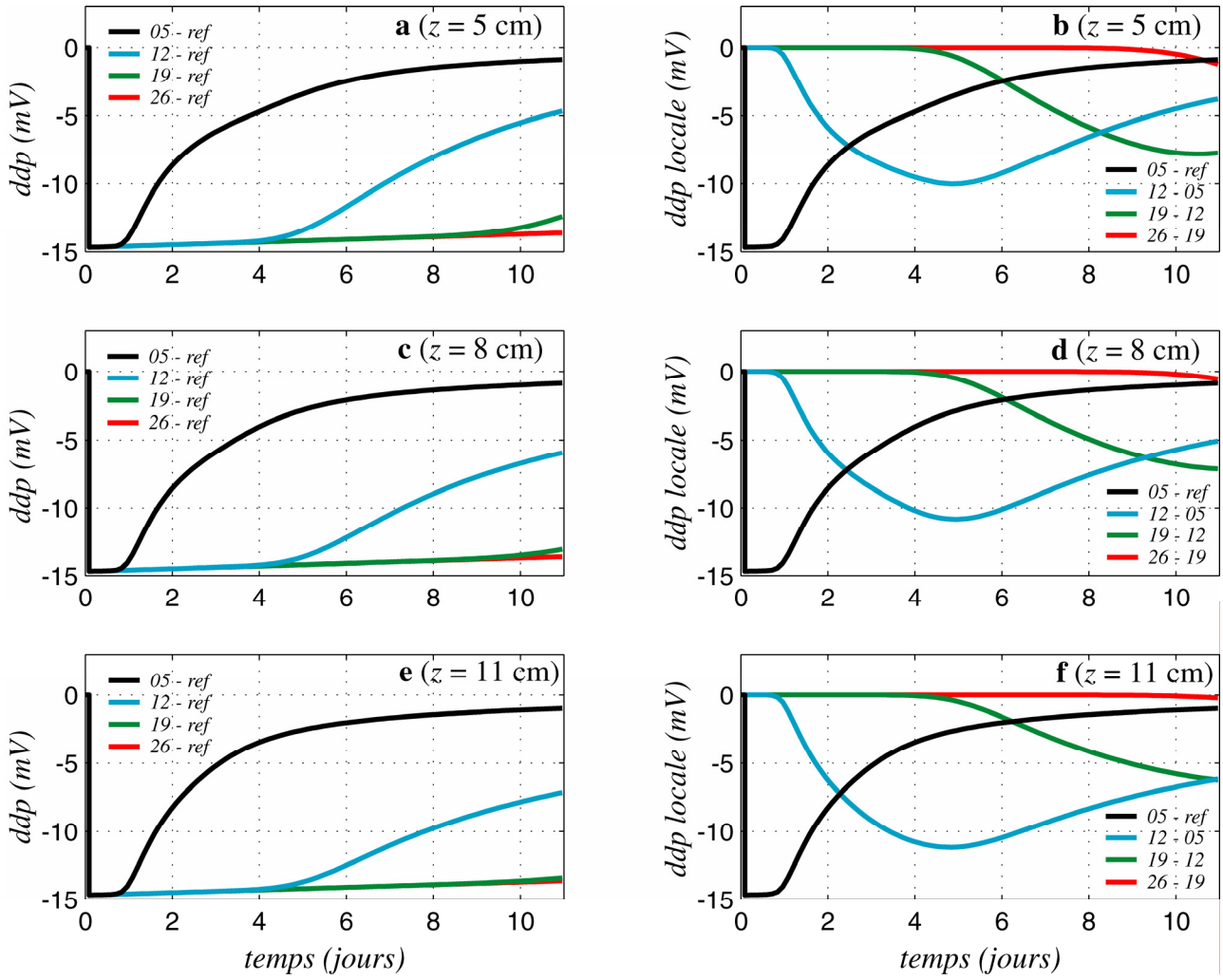


Figure 4.8. Modélisation 2D de la diffusion, $D^* = D_m / \tau$. Différences de potentiel de jonction (ddp) par rapport à la référence, à la cote z = 5 cm (**a**), z = 8 cm (**c**) et z = 11 cm (**e**); *courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm. Ddp locales, à la cote z = 5 cm (**b**), z = 8 cm (**e**) et z = 11 cm (**f**); *courbes noires*: ddp de jonction entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*).

Les distributions de conductivité à tout instant ont été interpolés par splines cubiques à la position de chaque électrode. L'intégration de la composante horizontale de l'équation donne le potentiel de diffusion, en supposant le couplage de jonction constant:

$$\Delta V = V_{elec.mesure} - V_{elec.reference} = \int_{\mathscr{C}} \alpha^* . \frac{1}{C} . \frac{\partial C}{\partial \psi} . d\psi = \alpha^* . \left(\ln C\left(y_e, z_e\right) - \ln C_{am} \right)$$

où (y_e,z_e) sont les coordonnées de l'électrode et $\mathscr{C}$ la ligne de courant entre le réservoir amont et l'électrode. Pour un coefficient de diffusion apparent $D^* = D.\tau^{-1}$, la forme des différences de potentiel de jonction entre électrodes et référence (figure 4.8.a, c et e) et des différences locales (figure 4.8.b, d et f) est très proche de la forme de celles calculées en 1D (figure 4.3). Les différences entre les ddp aux trois profondeurs sont assez minimes: les temps d'arrivée des minima augmentent légèrement avec z, tandis que les amplitudes sont assez semblables; et, comme en 1D, le coefficient de diffusion utilisé est trop faible pour expliquer les temps d'arrivée.

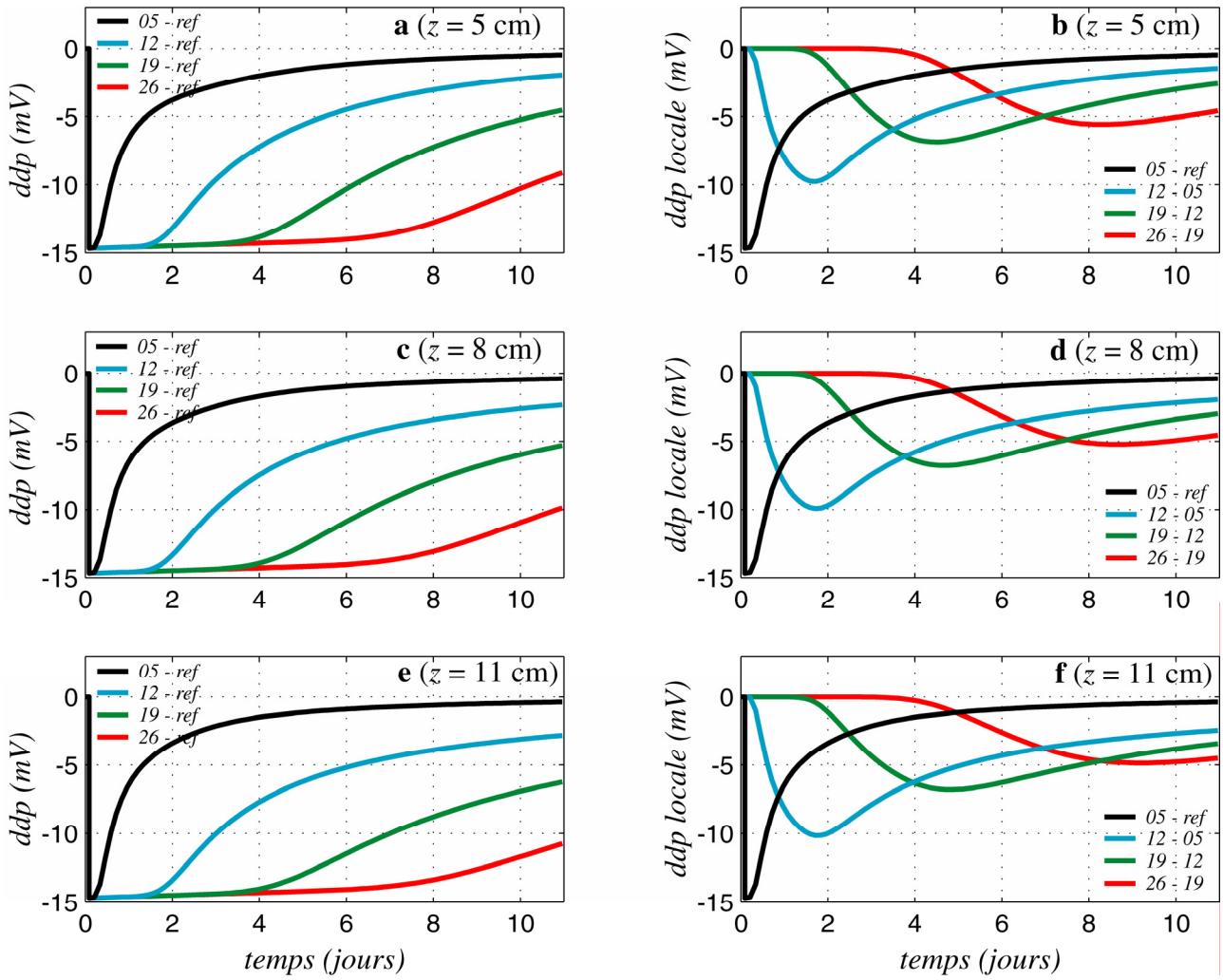


Figure 4.9. Modélisation 2D de la diffusion, $D^* = 2.D_m$ Différences de potentiel de jonction (ddp) par rapport à la référence, à la cote z = 5 cm (**a**), z = 8 cm (**c**) et z = 11 cm (**e**); *courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm. Ddp locales, à la cote z = 5 cm (**b**), z = 8 cm (**e**) et z = 11 cm (**f**); *courbes noires*: ddp de jonction entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*).

Les différences calculées en utilisant $D^* = 2.D_m$ (figure 4.9) sont également très semblables

au résultat du calcul 1D (figure 4.5), et les différences entre ddp aux trois profondeurs sont encore plus réduites qu'avec $D^* = D.\tau^{-1}$. Les résultats de la modélisation pourraient donc laisser penser que les effets gravitaires ne suffisent pas à expliquer les différences entre les courbes aux trois profondeurs. Cependant, la modélisation bidimensionnelle présentée ici reste limitée. Ainsi, la convection gravitaire établit un échange entre le fluide contenu dans le sable et le fluide du réservoir amont, et, en conséquent, un différentiel de densité dans le fluide même du réservoir d'injection. Ce différentiel n'est pas pris en compte, le fluide du réservoir étant supposé homogène à tout instant (rappelons que dans cette optique le contenu du réservoir amont a été brassé deux fois par jour) – les résultats des calculs sont donc contradictoires avec une des hypothèses de départ. Cette circulation dans le réservoir, ainsi que les brassages réguliers, devraient en théorie être intégrés au modèle, ce qui suppose d'utiliser dans le réservoir les équations de diffusion-convection dans un fluide. D'autre part, la composante électrocinétique, résultant de l'existence du champ de vitesse convectif, n'a pas été calculée. Nous avons en effet émis l'hypothèse que la faiblesse des vitesses permettait de la négliger, d'autant que leur composante principale est verticale, et donc que le gradient de pression est perpendiculaire à la direction de mesure du gradient électrique. La prise en compte de la composante électrocinétique nécessiterait le calcul des lignes de courant et de l'intégration du couplage électrocinétique sur ces lignes (qui varie avec la conductivité; voir section 4.2.3).

La forme des courbes obtenues par la modélisation permet donc de supposer que la physique du problème est principalement celle décrite par les équations du potentiel de jonction. La modélisation 2D ne permet pas de conclure réellement sur l'action du contraste de densité comme cause des différences observées entre les courbes expérimentales aux trois profondeurs. Avant de supposer une variation du coefficient de diffusion dans l'espace, une modélisation 2D plus poussée serait nécessaire.

* * *

4.2 – ADVECTION DE CHLORURE DE SODIUM OU POTASSIUM

4.2.1 – Procédures

Le principe général des expériences d'advection consiste à établir un écoulement permanent, puis, une fois les équilibres mécaniques et chimiques établis, à injecter dans le réservoir amont un petit volume de solution électrolytique saturée (négligeable devant le volume du réservoir), et enfin à homogénéiser aussitôt le contenu du réservoir d'injection, de façon à ce que la conductivité

présente une marche brutale entre la partie centrale de la cuve et le réservoir amont. Au cours du temps, la concentration du réservoir amont décroît à cause du transport et de la dilution avec le fluide primaire arrivant par le tuyau d'alimentation.

Deux expériences en écoulement unidimensionnel ont été menées. La cuve étant en configuration de Darcy (voir section 2.2.2; figures 2.4 et 2.5), l'écoulement est généré en inclinant le bac de façon à surélever le réservoir amont. La tangente de l'inclinaison était de 2,4 cm / 31 cm, ce qui correspond à un gradient hydraulique de 7,72 %. Les niveaux d'eau dans les deux réservoirs ont été maintenus à 20 cm en $y = 0$ et en $y = 31$ cm à l'aide du trop-plein aval et du clamp, durant toute la durée de l'expérience. Le clamp était ajusté de manière à ce que le trop-plein amont ne rejette rien, toute perte par ce trop-plein signifiant une perte au niveau de l'électrolyte injecté. Le sel utilisé pour la première expérience était du chlorure de sodium. Pour la seconde manipulation, nous avons utilisé du chlorure de potassium, pour lequel les cations et anions présentent un faible contraste de mobilité ionique.

Une expérience d'advection de NaCl en configuration "seepage" (voir section 2.2.3; figures 2.6 et 2.7), avec le niveau amont à 20 cm et le niveau aval à 10 cm, a aussi été effectuée. Malheureusement, le débit et la conductivité du réservoir aval n'avaient pas été mesurés.

Tous les signaux ont été réduits de leur valeur moyenne sur la durée pré-injection. Cette réduction d'offset revient à éliminer la composante électrocinétique initiale correspondante à l'écoulement permanent (produit du couplage apparent local et du différentiel de hauteur piézométrique local lors de la circulation du fluide primaire).

4.2.2 – Résultats expérimentaux

4.2.2.a – Advection 1D de NaCl

Le fluide primaire est une solution diluée de NaCl de conductivité 2,38 $mS.m^{-1}$ ($1{,}88.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ou 11,0 $mg.L^{-1}$). Après 8,95 minutes d'enregistrement, 6 cm^3 de solution saturée en NaCl (soit 2,13 g) ont été ajoutés dans le réservoir amont. La conductivité du réservoir amont passe alors à 177,1 $mS.m^{-1}$ ($1{,}4.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ ou 818,9 $mg.L^{-1}$), puis décroît de façon exponentielle. Lorsque le front de sel atteint le réservoir aval, la conductivité de ce dernier augmente jusqu'à atteindre un maximum, puis décroît à son tour (figure 4.10.a).

Les figures 4.10.b, c et d montrent l'évolution des différences de potentiel entre les électrodes et le réservoir amont. Dès la mise en place du front, les différences de potentiel subissent une chute d'environ 17 mV. Dès que le front salin atteint l'électrode de mesure, la différence de potentiel présente un petit pic négatif puis croît brusquement jusqu'à changer de polarité, pour atteindre un palier de 1 à 5 mV, la valeur de ce palier augmentant avec la distance entre l'électrode

et la référence. Les comportements aux différentes profondeurs sont similaires: le front salin est donc approximativement transversal à la direction d'écoulement et progresse bien de façon unidimensionnelle. Les différences entre temps d'arrivée pour une abscisse donnée peuvent sans doute s'expliquer par des hétérogénéités locales de perméabilité. Les petits pics positifs, régulièrement répétés sur le signal, résultent du courant émis par la sonde de conductivité activée lors des mesures effectuées à intervalles réguliers dans les bacs amont et aval.

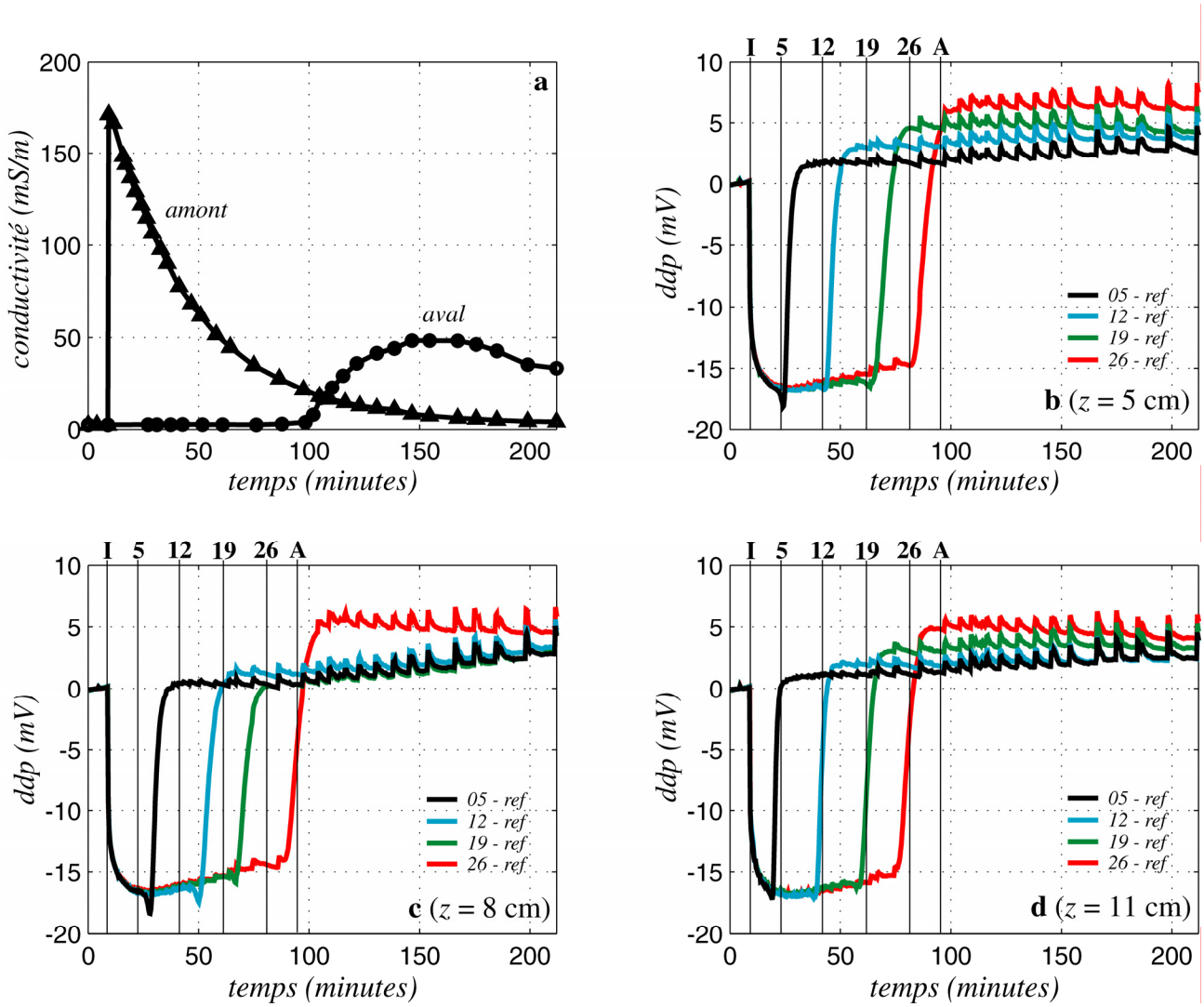


Figure 4.10. Différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence pour l'advection 1D de NaCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: conductivité du réservoir amont (*triangles*) et du réservoir aval (*cercles*). **b**: ddp à la cote z = 5 cm; **c**: à z = 8 cm; **d**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm (*voir figure 3.4*). *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 5*, *12*, *19*, *26*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes à y = 5, 12, 19 et 26 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. Les ddp chutent dès la mise en place du front, puis croissent brusquement et changent de polarité dès l'arrivée du front à l'électrode de mesure. La similarité des comportements aux différentes profondeurs indique une progression unidimensionnelle du front. Les petits pics positifs répétés résultent du courant émis par la sonde de conductivité.

Les différences de potentiel entre électrodes contiguës (figure 4.11.b, c et d) décroissent brusquement dès que le front atteint l'électrode la plus proche de l'injection, puis retrouvent leur

niveau initial aussitôt que le front a passé la seconde électrode.

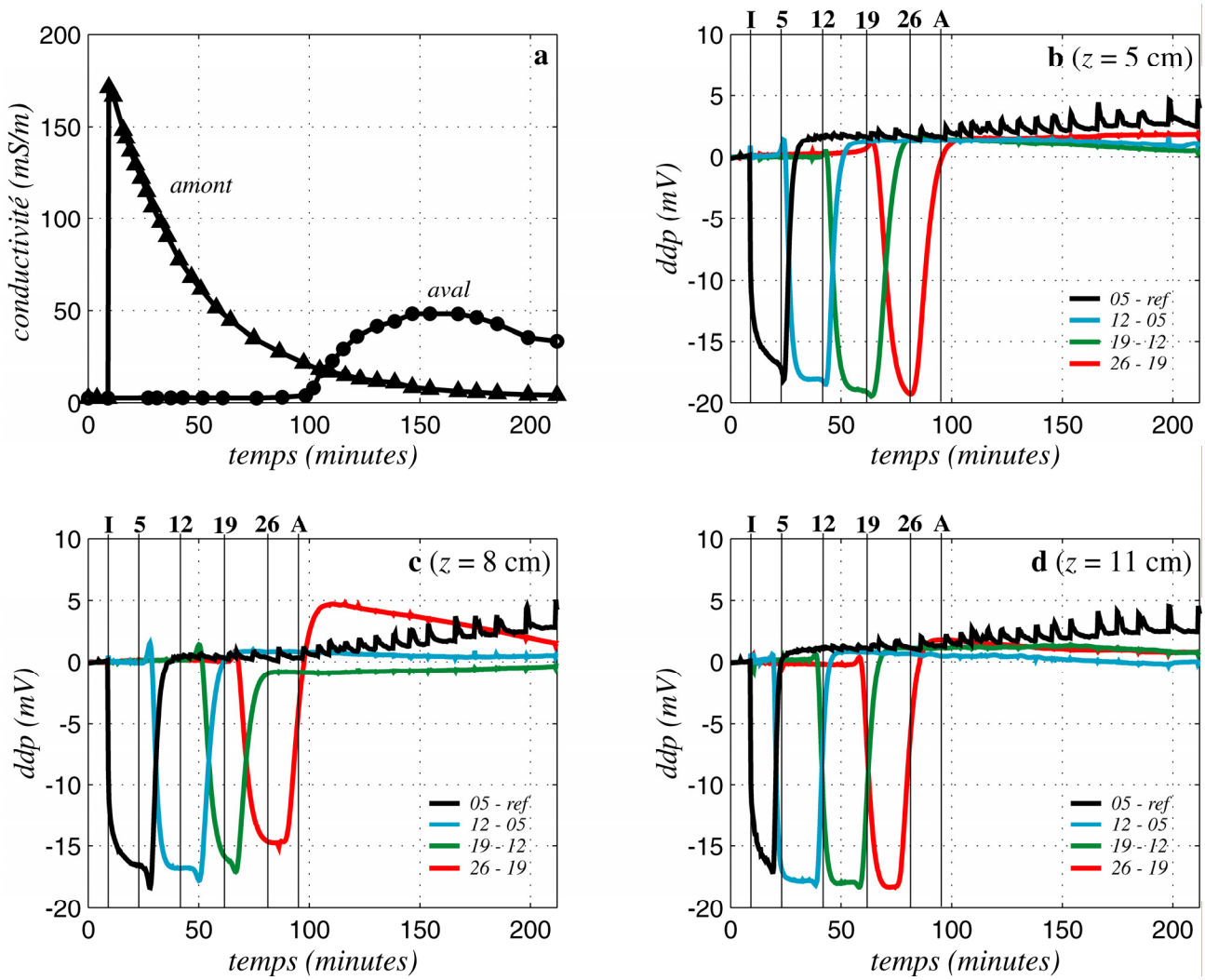


Figure 4.11. Différences de potentiel locales pour l'advection 1D de NaCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: conductivité du réservoir amont (*triangles*) et du réservoir aval (*cercles*). **b**: ddp à la cote z = 5 cm; **c**: à z = 8 cm; **d**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*). *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 5*, *12*, *19*, *26*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes à y = 5, 12, 19 et 26 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. Les ddp chutent dès que le front arrive à la première électrode, puis croissent brusquement et retournent à une valeur nulle dès que le front passe la seconde électrode. La similarité des comportements aux différentes profondeurs indique une progression unidimensionnelle du front. Les petits pics répétés sur les courbes noires résultent du courant émis par la sonde de conductivité.

Le débit mesuré lors de l'expérience est d'environ 63 cm^3 par minute. Le formule de Darcy donne 29,6 D pour la perméabilité. La vitesse de Darcy U est de 0,133 cm par minute et la vitesse moyenne des particules de fluide u_f de 0,358 cm par minute. Le nombre de Reynolds, qui détermine la limite entre écoulement laminaire et turbulent, défini par $Re = \rho_f.\langle d_g \rangle.u_f / \eta$, où d_g est le diamètre des grains, est donc de $1{,}8.10^{-2}$. Re étant largement inférieur à 1, l'écoulement est laminaire et la loi de Darcy est donc bien applicable. Pour un milieu non consolidé, le nombre de Péclet, qui exprime l'importance relative de l'advection par rapport à la dispersion moléculaire, est défini par Pe =

$\langle d_g \rangle . u_f / D_m$. *Pe* étant ici égal à 11,3, l'advection prédomine sur la diffusion (e.g., Bruderer, 1999). Les temps d'arrivée du sel aux différentes électrodes (par rapport au début de l'enregistrement) peuvent donc être calculés d'une façon approximée à partir de la vitesse du fluide. Ils sont de 22,9 minutes à 5 cm, 42,4 minutes à 12 cm, 62,0 minutes à 19 cm, et 81,5 minutes à 26 cm, avec une erreur de ± 1,4 minute en supposant l'erreur de placement des électrodes à ± 0,5 cm. Le temps d'arrivée au réservoir aval est de 95,4 minutes. Ces temps d'arrivée théoriques correspondent de façon satisfaisante avec le début de la remontée du potentiel: le suivi du potentiel spontané permet donc bien de déceler le passage d'un front électrolytique.

4.2.2.b – Advection 1D de KCl

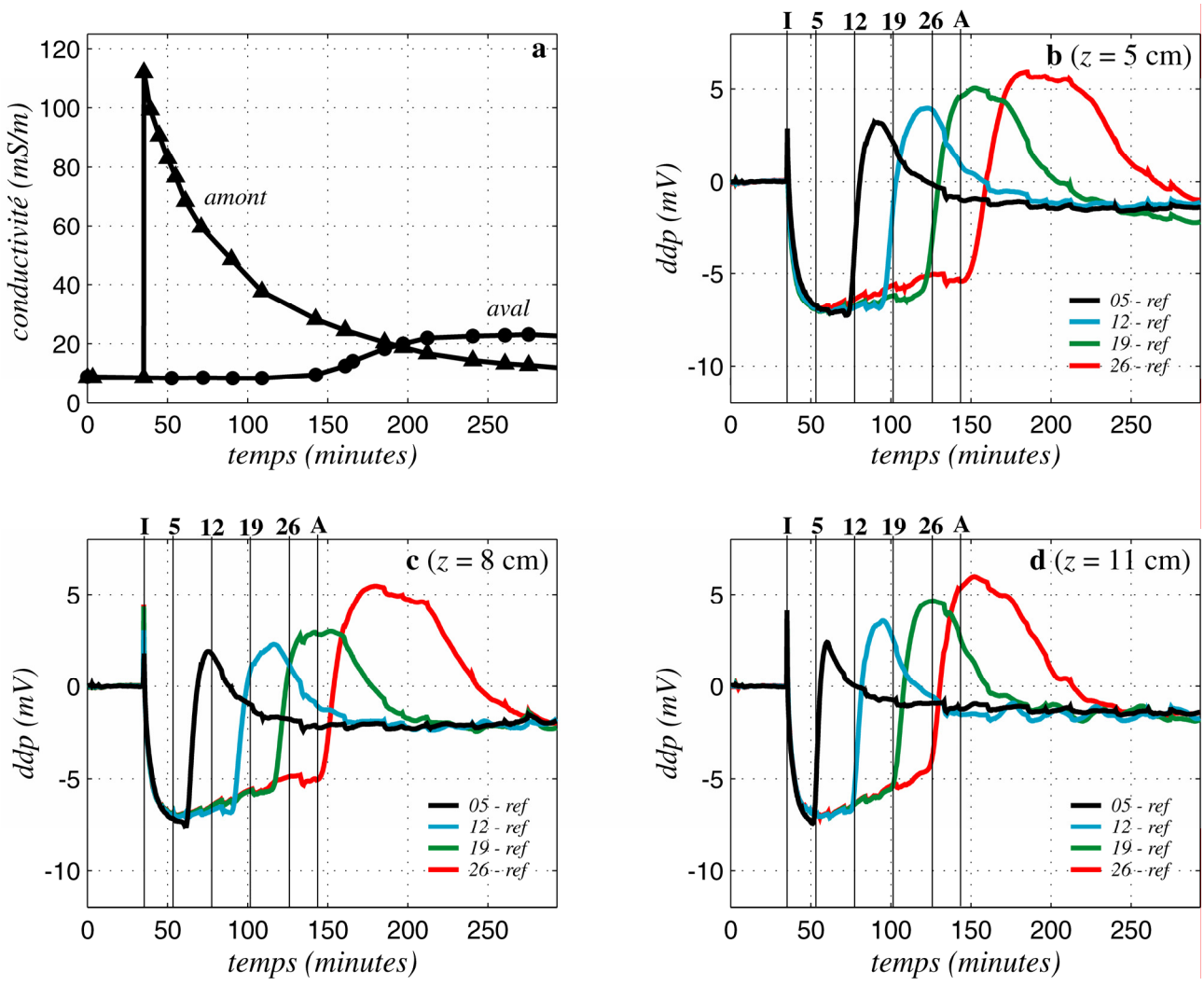


Figure 4.12. Différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence pour l'advection 1D de KCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: conductivité du réservoir amont (*triangles*) et du réservoir aval (*cercles*). **b**: ddp à la cote z = 5 cm; **c**: à z = 8 cm; **d**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm (*voir figure 3.4*). *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 5*, *12*, *19*, *26*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes à y = 5, 12, 19 et 26 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. Les ddp chutent dès la mise en place du front, puis croissent brusquement, changent de polarité à l'arrivée du front à l'électrode de mesure, et retournent à zéro. Notez la forte amplitude et la forme du signal post-changement de polarité, très différentes du comportement du NaCl (*figure 4.10*).

Suite aux expériences précédentes, un résidu de NaCl subsiste dans le fluide. Le fluide primaire est donc une solution peu concentrée de NaCl de conductivité 8,5 $mS.m^{-1}$ ($6{,}73.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ou 39,3 $mg.L^{-1}$). Après 35,25 minutes d'enregistrement, 4 cm^3 de solution saturée en KCl (soit 1,36 g) ont été ajoutés dans le réservoir amont. La conductivité du réservoir amont passe alors à 112 $mS.m^{-1}$, puis décroît (figure 4.12.a). Dès l'injection, les différences de potentiel entre les électrodes et le réservoir amont subissent une chute d'environ 7,5 mV. Lorsque le front atteint l'électrode de mesure, la différence de potentiel passe par un petit pic négatif avant de croître brusquement, de changer de polarité, d'atteindre un maximum positif, puis de décroître jusqu'à un palier de –2 mV. L'amplitude du maximum croît avec la distance, et varie entre 2 et 5,5 mV (figure 4.12.b, c et d).

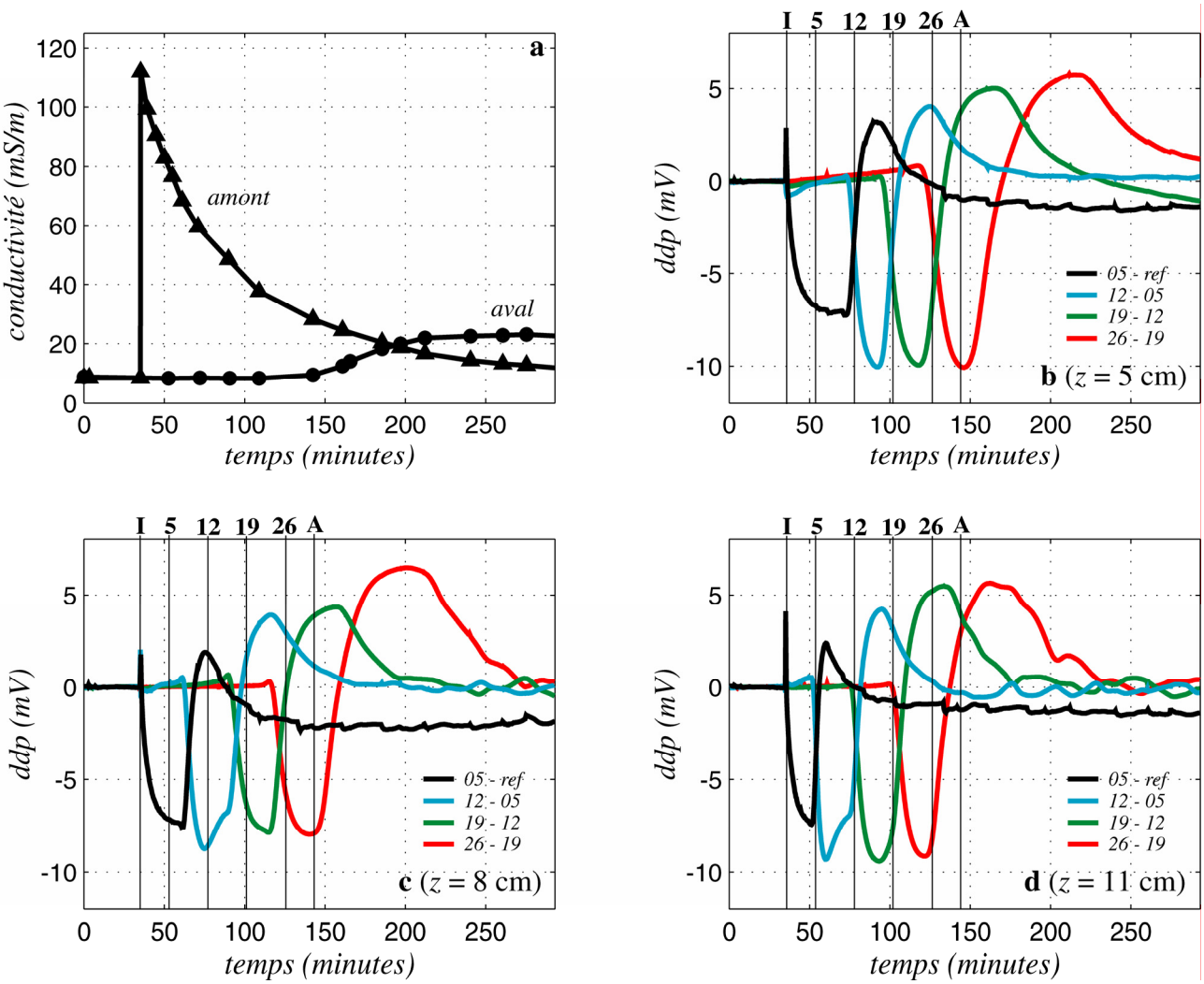


Figure 4.13. Différences de potentiel locales pour l'advection 1D de KCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: conductivité du réservoir amont (*triangles*) et du réservoir aval (*cercles*). **b**: ddp à la cote z = 5 cm; **c**: à z = 8 cm; **d**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*). *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 5*, *12*, *19*, *26*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes à y = 5, 12, 19 et 26 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. Les ddp chutent dès que le front arrive à la première électrode, puis croissent brusquement, changent de polarité, et retournent à zéro dès que le front passe la seconde électrode.

Les différences de potentiel entre électrodes contiguës (figure 4.13.b, c et d) décroissent dès que le front atteint l'électrode la plus proche de l'injection, pouvant atteindre –9 mV. Sitôt le front passé la seconde électrode, les différences de potentiel locales croissent brusquement, deviennent positives, passent par un maximum pouvant atteindre 6 mV puis tendent assez rapidement vers zéro.

Le débit mesuré étant d'environ 46,8 cm^3 par minute, la perméabilité du sable est de 22 D, la vitesse de Darcy de $9{,}94.10^{-2}$ cm par minute et la vitesse moyenne des particules de fluide de 0,287 cm par minute. Le nombre de Reynolds est de $1{,}44.10^{-2}$. Le coefficient de diffusion du KCl étant de $1{,}96.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$, le nombre de Péclet est de 6,8: l'advection prédomine là encore sur la diffusion. Les temps d'arrivée aux différentes électrodes (par rapport au début de l'enregistrement) sont donc de 52,7 minutes à y = 5 cm, 77,1 minutes à 12 cm, 101,5 minutes à 19 cm et 125,9 minutes à 26 cm, avec une erreur de ± 1,8 minute en supposant l'erreur de placement des électrodes à ± 0,5 cm. Le temps d'arrivée au réservoir aval est de 143,3 minutes, ce qui correspond bien au début de l'augmentation de la conductivité aval (figure 4.11.a).

Si les comportements individuels des électrodes sont semblables, il existe des différences entre les trois profondeurs, notamment sur les temps d'arrivée: seuls ceux de la série à z = 11 cm correspondent aux temps théoriques. Pour les deux autres séries, il existe un fort décalage sur le temps d'arrivée à la première électrode, de 10 minutes à z = 8 cm et de 25 minutes à z = 5 cm. Ces écarts peuvent résulter d'une hétérogénéité verticale du sable (tassement différencié), dans la partie proche du réservoir d'injection.

Enfin, le comportement des différences de potentiel après le changement de polarité est très différent du comportement observé pour l'advection de NaCl.

4.2.2.c – Avection 2D de NaCl

Le fluide primaire est une solution de chlorure de sodium de conductivité 7,95 $mS.m^{-1}$ ($6{,}29.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ou 36,8 $mg.L^{-1}$). Après 15 minutes d'enregistrement, 6,4 cm^3 de solution saturée en NaCl (soit 2,28 g) ont été ajoutés dans le réservoir amont. La conductivité du réservoir amont passe alors à 195 $mS.m^{-1}$ ($1{,}54.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ ou 901,6 $mg.L^{-1}$), puis décroît de façon exponentielle (figure 4.14.a).

Les différences de potentiel présentent un comportement similaire à l'expérience 1D (figures 4.14.b, c et d, et 4.15.b, c et d). L'influence de la bidimensionnalité ne se voit que sur les temps d'arrivée aux électrodes (temps initial de la remontée de la différence de potentiel entre électrode et référence, ou, de façon équivalente, temps du minima de la différence locale; tableau 4.1). On remarque que les différentiels entre temps d'arrivée diminuent, et donc que la vitesse augmente avec la distance. Ceci s'explique par la diminution avec la distance de la section d'écoulement (voir figure 4.21).

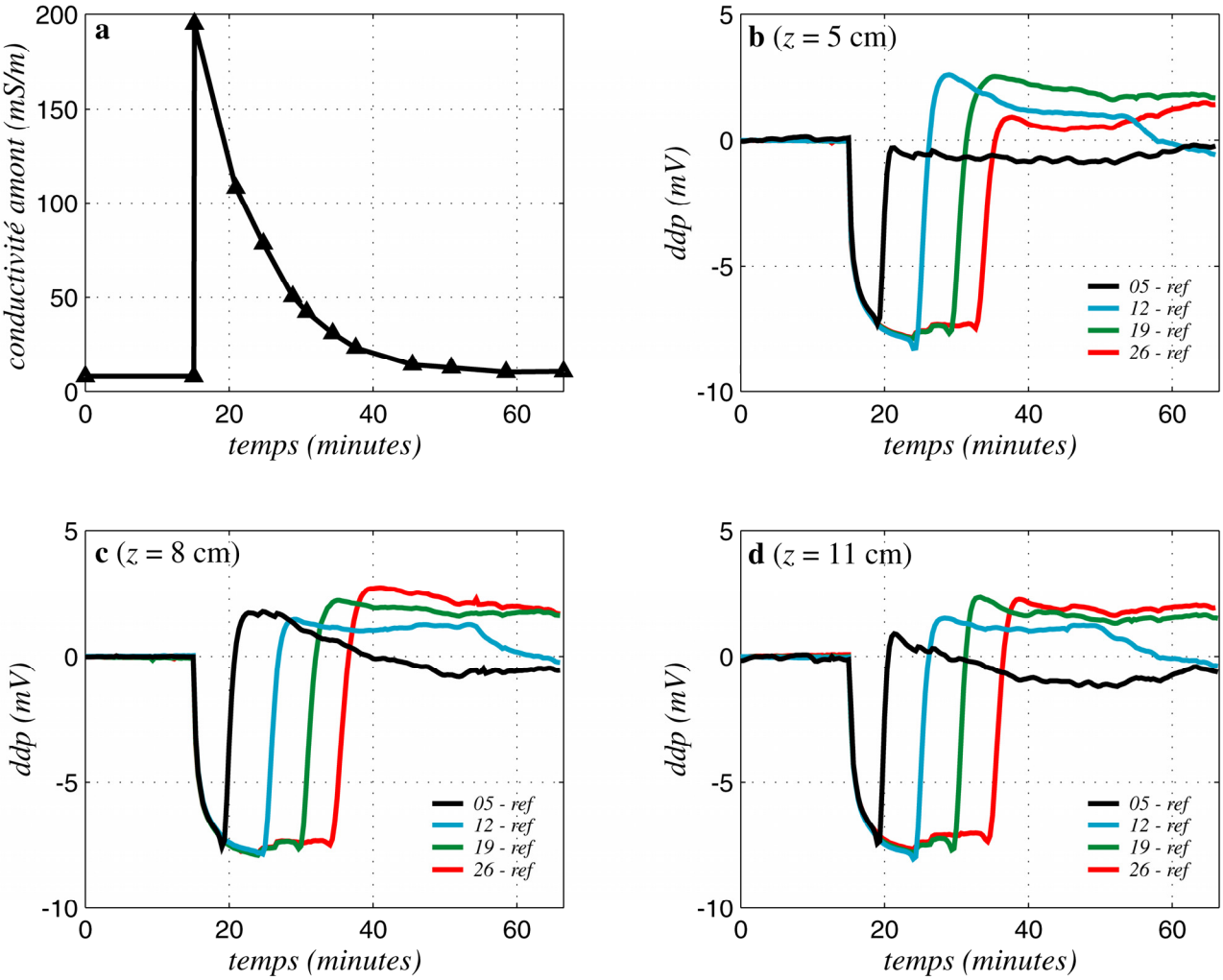


Figure 4.14. Différences de potentiel (ddp) par rapport à la référence pour l'advection 2D de NaCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: conductivité du réservoir amont. **b**: ddp à la cote z = 5 cm; **c**: à z = 8 cm; **d**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm (*voir figure 3.4*). Le comportement des ddp est très semblable au comportement advectif 1D (*figure 4.10*). Notez cependant la diminution du temps mis par le front pour parcourir la distance entre deux électrodes consécutives, au fur et à mesure de la progression du front.

y	*temps, z = 5*	*dt, z = 5*	*temps, z = 8*	*dt, z = 8*	*temps, z = 11*	*dt, z = 11*
5	19		19		19	
12	24,1	5,1	24,6	5,6	24,1	5,1
19	29	4,9	29,6	5	29,6	5,5
26	32,9	3,9	34	4,4	34,2	4,6

Tableau 4.1. Temps de passage du front observés aux électrodes pour l'expérience d'advection 2D. *y*: abscisse de passage; *dt*: différentiel de temps par rapport à l'électrode adjacente précédente. *Distances en cm, temps en minutes*.

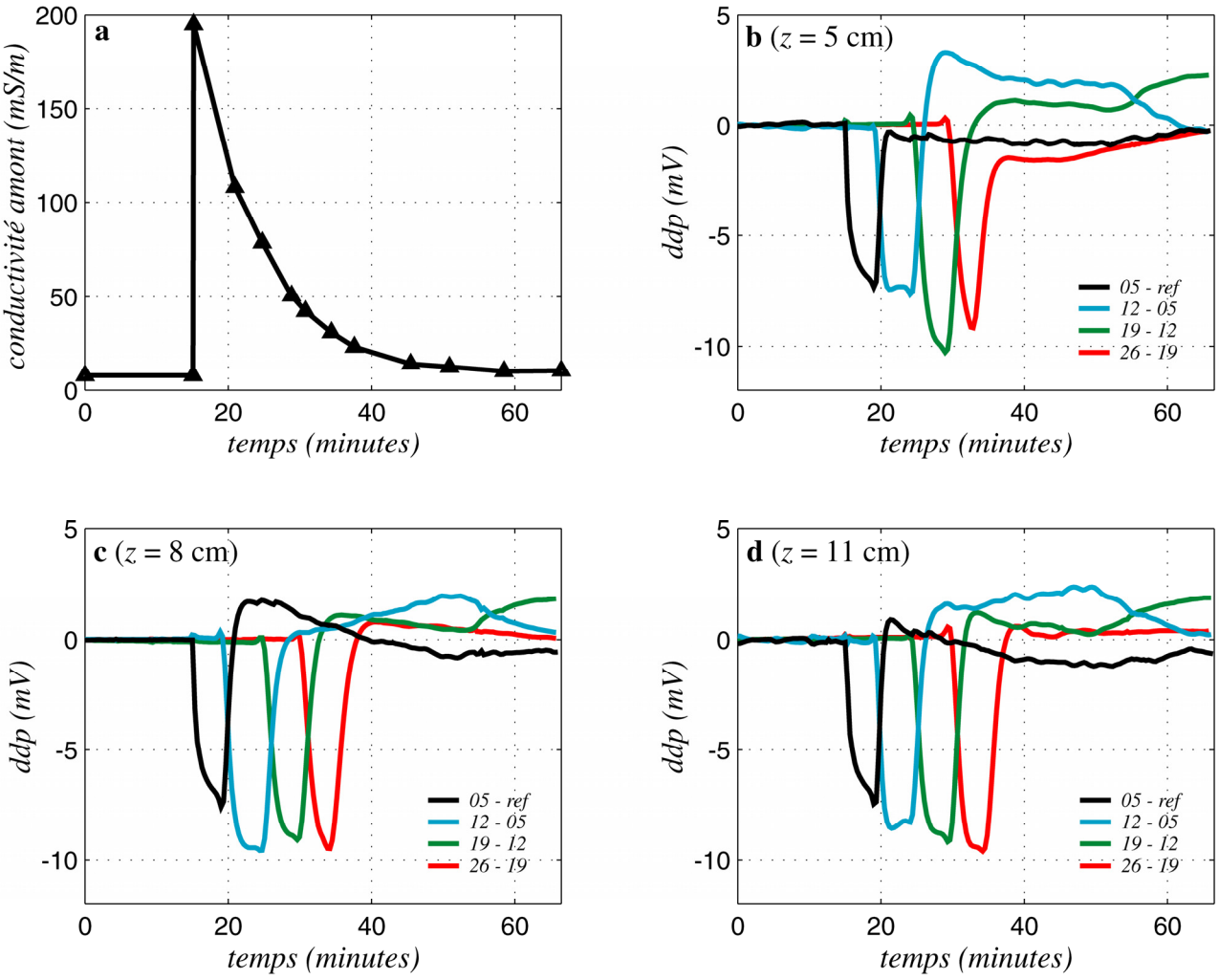


Figure 4.15. Différences de potentiel locales pour l'advection 2D de NaCl, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: conductivité du réservoir amont. **b**: ddp à la cote z = 5 cm; **c**: à z = 8 cm; **d**: à z = 11 cm. *Courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*). Le comportement des ddp est très semblable au comportement advectif 1D (*figure 4.11*).

4.2.3 – Modélisation et discussion

4.2.3.a – Advection 1D de NaCl

Pour modéliser la réponse du transport de sel, nous avons supposé que la réponse était la combinaison de deux termes: un terme lié au potentiel de jonction, résultant de l'existence d'un gradient de concentration (équation 4.3), et un terme électrocinétique, ou plus exactement de variation du potentiel électrocinétique. En effet, le potentiel électrocinétique initial (que l'on a retiré des signaux) va être modifié lors du passage du front, le coefficient de couplage électrocinétique dépendant de la conductivité du fluide (voir section 3.4.1). On utilise le modèle de Revil et Glover (1997, 1998) pour évaluer les variations locales de ce coefficient de couplage avec la conductivité du fluide. Il est donc nécessaire de calculer l'évolution de la concentration dans le milieu, afin de

résoudre d'une part le potentiel de jonction, et d'autre part l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique. La combinaison du champ de hauteur piézométrique et de la variation de ce couplage permet ensuite de calculer la composante de variation du potentiel électrocinétique.

La concentration C obéit dans le sable à l'équation du transport:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - u_f.\frac{\partial C}{\partial y}$$

où u_f est la vitesse moyenne des particules de fluide, constante et dirigée selon la direction y (voir section 2.2.2) et D le coefficient de dispersion (longitudinale). La condition en $y = 0$ est donnée par la loi d'évolution de la concentration du réservoir amont C_{am}:

$$C_{am}(t) = C(0,t) = C_0 + (C_{max} - C_0).\exp\left(-\frac{Q}{v_{am}}.t\right) \qquad (4.5)$$

où C_0 est la concentration du fluide primaire, C_{max} la concentration du réservoir amont juste après l'injection de sel, Q le débit et v_{am} le volume du réservoir amont (voir annexe III). Enfin, la condition initiale est donnée par:

$$C(y,0) = C_0$$

La résolution de ce système est donnée en annexe III. La loi de la concentration est donnée par:

$$\begin{cases} C(y,t) = C_0 + \frac{C_{max} - C_0}{2}.\exp\left(\frac{u_f.y}{2.D} - \frac{Q.t}{v_{am}}\right).\left[\mathrm{e}^{\nu.y}.\mathrm{erfc}\left(\frac{y}{2.\sqrt{D.t}} + \nu.\sqrt{D.t}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. + \mathrm{e}^{-\nu.y}.\mathrm{erfc}\left(\frac{y}{2.\sqrt{D.t}} - \nu.\sqrt{D.t}\right)\right] \\ \nu = \sqrt{\frac{{u_f}^2}{4.D^2} - \frac{Q}{v_{am}.D}} \end{cases} \qquad (4.6)$$

La concentration du réservoir aval, enfin, obéit à l'équation différentielle (voir annexe III):

$$\frac{dC_{av}}{dt} = \frac{Q}{v_{av}}.\left(C(Y,t) - C_{av}\right) \qquad (4.7)$$

où C_{av} est la concentration dans le réservoir aval et v_{av} le volume de ce réservoir. La conductivité est déduite de la concentration en se plaçant dans l'approximation des solutions diluées idéales (i.e., $\sigma = (\Lambda^0_- + \Lambda^0_+).C$, où les Λ^0 sont les conductivités électriques molaires ioniques par mole d'ions pour les deux espèces monovalentes constituant l'électrolyte binaire).

Les concentrations amont et aval pour l'expérience d'advection 1D de NaCl ont été calculées à partir des équations (4.5) à (4.7). Les volumes amont et aval ont été corrigés des effets d'inclinaison (v_{am} = 2600 cm^3, v_{av} = 2850 cm^3). Le nombre de Péclet étant supérieur à 5, l'advection

est prédominante sur la diffusion moléculaire. Dans ce régime, appelé régime en loi de puissance (Sahimi, 1995) ou régime d'interférence (Pfannkuch, 1963), en supposant le régime asymptotique atteint – ce qui n'est pas forcément le cas aux temps considérés –, le coefficient de dispersion longitudinale obéit à la loi expérimentale (eg., Fried et Combarnous, 1971; Sahimi et al., 1986):

$$\frac{D}{D_m} = \frac{1}{\tau} + b_L . Pe^{\beta_L} \qquad (4.8)$$

Le coefficient b_L dépend de l'hétérogénéité du milieu et vaut en moyenne 0,5 (voir Bruderer, 1999, et références citées). L'exposant β_L a une valeur légèrement supérieure à 1 (i.e., environ 1,2) pour la valeur du nombre de Péclet *Pe* utilisé ici (i.e., 11,3). Le coefficient de dispersion *D* ainsi calculé est égal à 9,9.D_m.

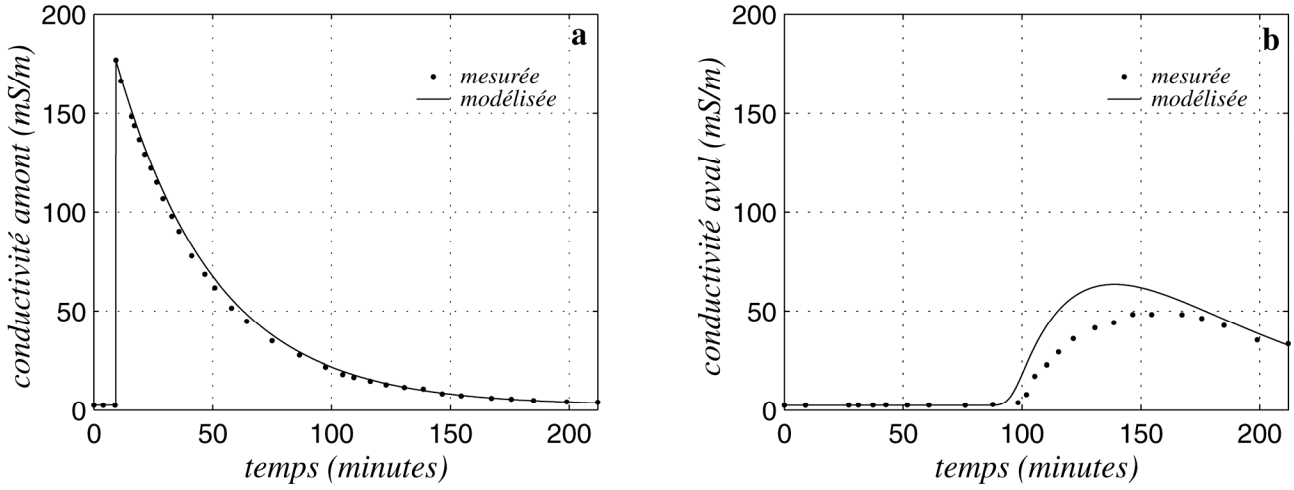


Figure 4.16. Modélisation de la conductivité des réservoirs pour l'advection 1D de NaCl. a: conductivité du réservoir amont; **b**: conductivité du réservoir aval. Si la modélisation de la conductivité du réservoir amont est satisfaisante, le temps de l'augmentation de la conductivité du réservoir aval est sous-évalué et le maximum de la conductivité aval est surestimé.

La conductivité amont est bien modélisée (figure 4.16). Par contre, la modélisation de la sortie n'est pas exacte: le temps de l'augmentation de la conductivité aval est légèrement sous-estimé, et le maximum est surévalué. Augmenter la valeur du coefficient de dispersion rapproche le maximum calculé du maximum observé, mais diminue le temps d'arrivée dans le réservoir. Pour la valeur irréaliste $D = 9900.D_m$, le maximum est bien modélisé, ainsi que la conductivité pour les temps supérieurs à 150 minutes, mais le temps d'arrivée dans le réservoir est alors ramené à 50 minutes. Pour contrôler la modélisation, nous avons considéré que le paramètre important était le temps d'arrivée au réservoir. L'effet de la dispersion est visible sur les profils de conductivité calculés (figure 4.17): la conductivité maximale du front diminue lors de l'avancée au travers du sable, et l'étalement en avant du maximum est au plus de 5 cm (soit une arrivée du front avancée de 14,2 minutes pour l'électrode située à $y = 26$ cm).

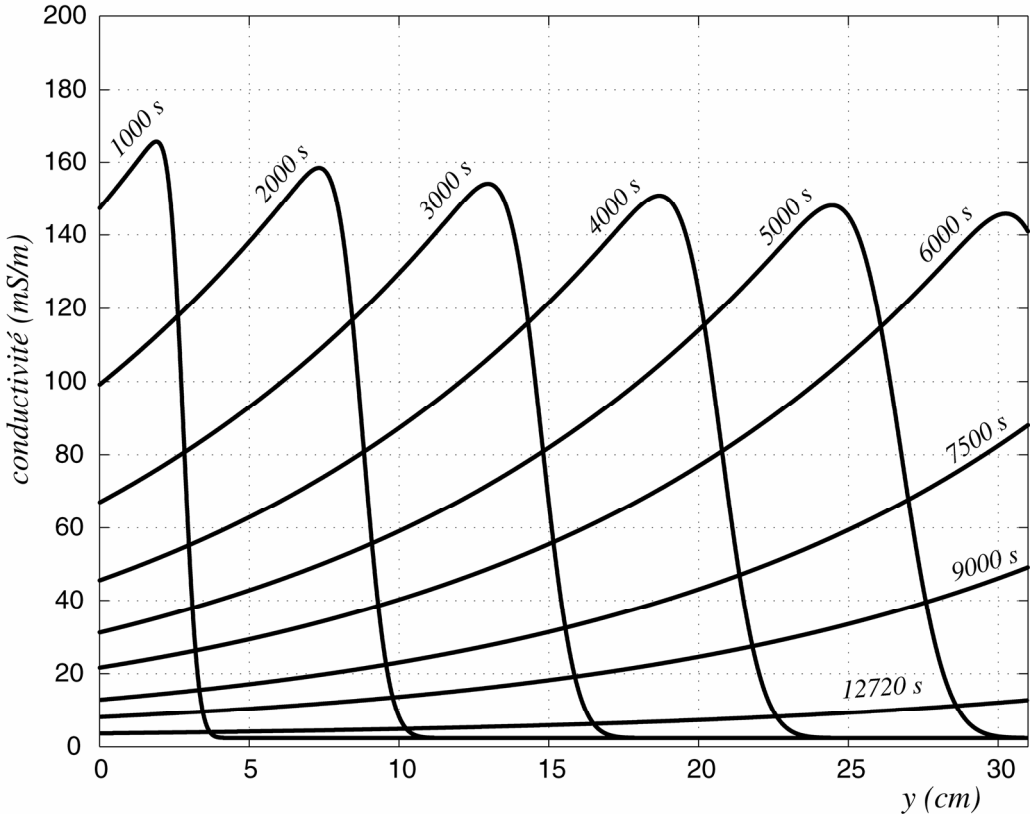


Figure 4.17. Evolution calculée du front de conductivité pour l'advection 1D de NaCl. La dispersion a pour effet d'étaler le front de conductivité au cours de sa progression

Les équations permettant de déterminer le coefficient de couplage électrocinétique L^* (section 3.4.1) sont résolues sur la gamme de conductivité considérée. La figure 4.18 montre les lois du potentiel ζ, de la conductivité de la double couche et du coefficient de couplage en fonction de la conductivité du fluide pour une densité surfacique de sites de 3 nm^{-2}, un pK_- de 8 et un pK_{Na} de 7,1. La conductivité de la double couche reste largement négligeable devant la conductivité du fluide; les équations du potentiel de jonction telles que présentées en section 4.1.3.a sont donc applicables. La différence de potentiel réduite entre l'électrode E et la référence s'écrit:

$$\begin{aligned}\Delta V_{total}(y_e,t) - \Delta V_{total}(y_e,0) = \quad & \Delta V_{jonction}(y_e,t) \quad + \quad \Delta V_{électrocinétique}(y_e,t) \\ = \alpha^*.\left(\ln C(y_e,t) - \ln C_{am}\right) \quad & + \quad |\nabla H|.\int_0^{y_e} L^*\left(\sigma(\psi,t)\right).d\psi\end{aligned}$$

où $|\nabla H|$ est le gradient hydraulique appliqué. Le premier terme de l'équation peut être calculé en tout temps et en tous points, mais le second terme nécessite d'être intégré numériquement, la forme de L^* n'étant pas analytique. La partie centrale de la cuve a donc été discrétisée en y au pas de 5.10^{-5} m. A chaque pas en temps, la conductivité est calculée pour tous les points y_j, puis le coefficient de couplage en ces points, lequel est ensuite intégré par la méthode des trapèzes pour obtenir la valeur de la composante électrocinétique en y_j. Le pas en temps utilisé est de 5 s. Remarquez que les seuls paramètres ajustables du modèle sont le coefficient de dispersion et les paramètres d'entrée du

modèle de Revil et Glover, soit Γ_S, pK_- et pK_{Na} (paramètres ajustés par essais et erreurs).

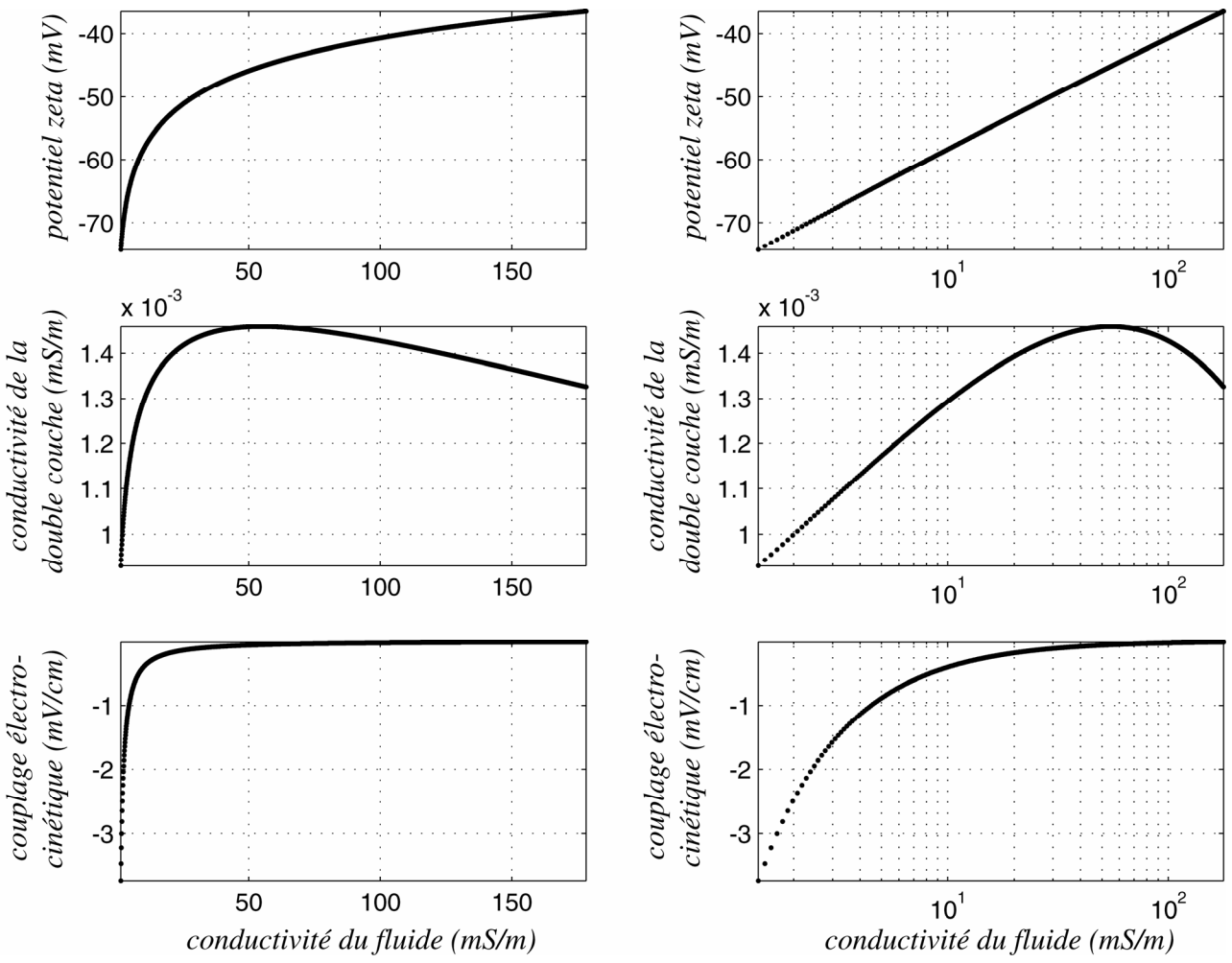


Figure 4.18. Paramètres électrocinétiques calculés pour l'advection 1D de NaCl, selon le modèle de Revil et Glover adapté (*section 3.4.1*). Evolution du potentiel ζ (**a**, **b**), de la conductivité de la double couche (**c**, **d**) et du coefficient de couplage électrocinétique (**e**, **f**) en fonction de la conductivité du fluide. Les paramètres d'entrée utilisés sont $\Gamma_S = 3$ nm^{-2}, $pK_- = 7{,}1$ et $pK_{Na} = 8$.

La figure 4.19 montre les différences de potentiel réduites calculées pour un coefficient de dispersion $D = 9{,}9.D_m$, un coefficient de couplage de jonction effectif $\alpha^* = \alpha.\varphi$, une densité de site $\Gamma_S = 3$ nm^{-2}, un pK_- de 8 et un pK_{Na} de 7,1. Le terme de jonction (figure 4.19.b) ressemble aux observations (figure 4.10), mais son amplitude est deux fois trop faible, et la pente des courbes entre la minute 10 et la minute 75 est trop forte. La somme (figure 4.19.c) de la composante électrocinétique, qui est de l'ordre de plusieurs millivolts (figure 4.19.a), et de la composante de jonction n'explique pas les observations (figure 4.19.c). La trop faible amplitude de la composante de jonction nous a poussé à modifier le facteur G_α. La figure 4.20 montre le résultat des calculs pour $G_\alpha = 2{,}2.\varphi$. Les courbes des différences de potentiel totales et des différences locales (figures 4.20.b et c) sont cette fois en accord avec les observations. La composante électrocinétique a pour

principal effet de corriger la pente de la composante de jonction.

L'introduction d'une correction expérimentale du coefficient de jonction en milieu poreux est discutable, mais elle est nécessaire pour que les courbes calculées coïncident avec les observations. Il serait utile de mener des expériences à différentes vitesses de Darcy, afin de vérifier une éventuelle relation entre ce facteur et la vitesse du fluide dans le milieu – d'une façon analogue au coefficient de dispersion. Nous verrons dans la section suivante que ces observations pourraient s'expliquer par du piégeage des ions Na^+ dans les grains de micas. La correction de G_α serait un moyen simple de tenir compte de cet effet.

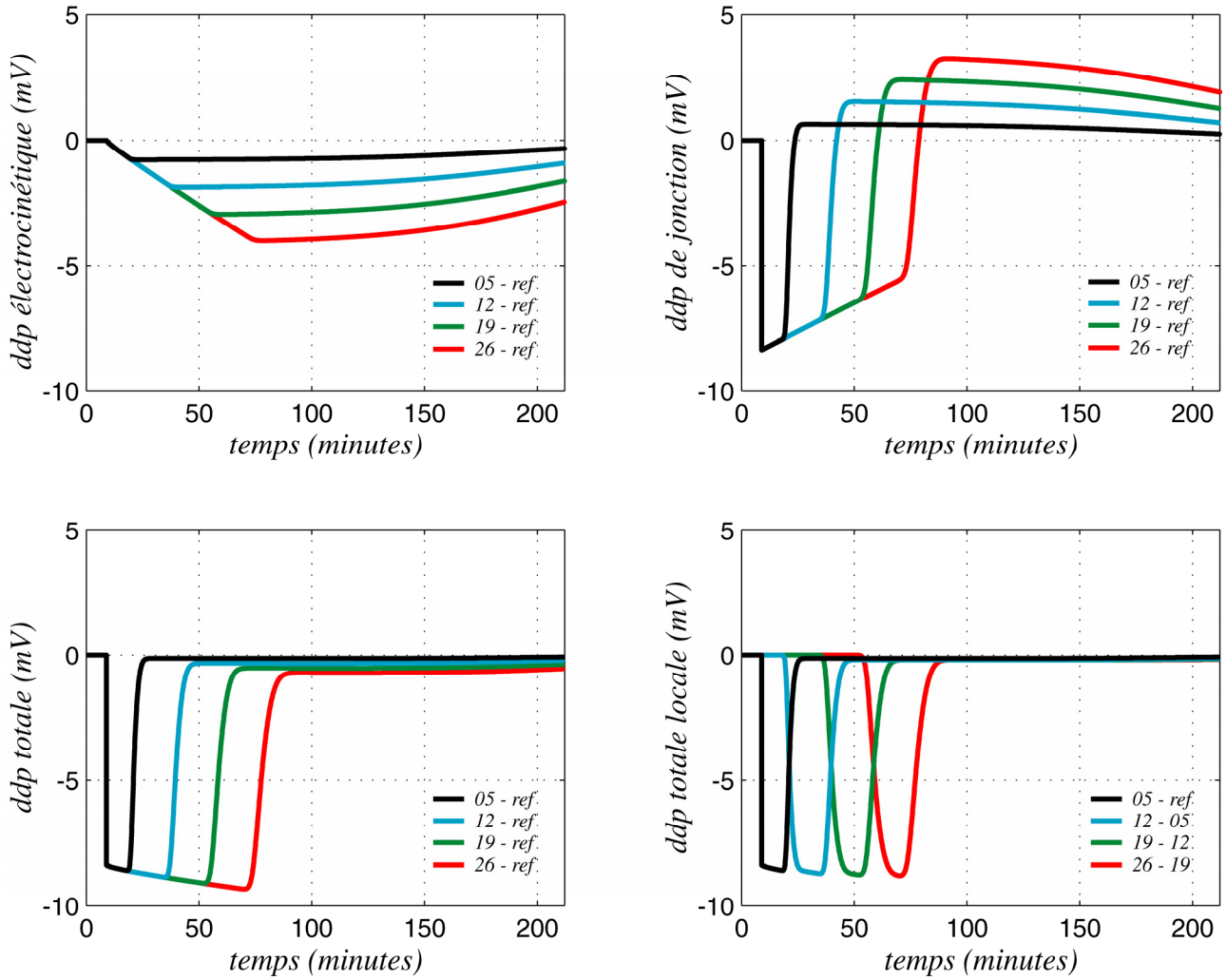


Figure 4.19. Modélisation de l'advection 1D de NaCl pour un régime en puissance. a: différences de potentiel (ddp) électrocinétique par rapport à la référence, réduites de leur valeur initiale; **b**: ddp de jonction par rapport à la référence, réduites de leur valeur initiale; **c**: ddp totales réduites; *courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm. **d**: ddp locales; *courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3*.4). Si les temps calculés correspondent aux temps observés, l'amplitude des signaux est environ deux fois trop faible, et la remontée à zéro des ddp totales n'est pas expliquée (*voir figures 4.10 et 4.11*).

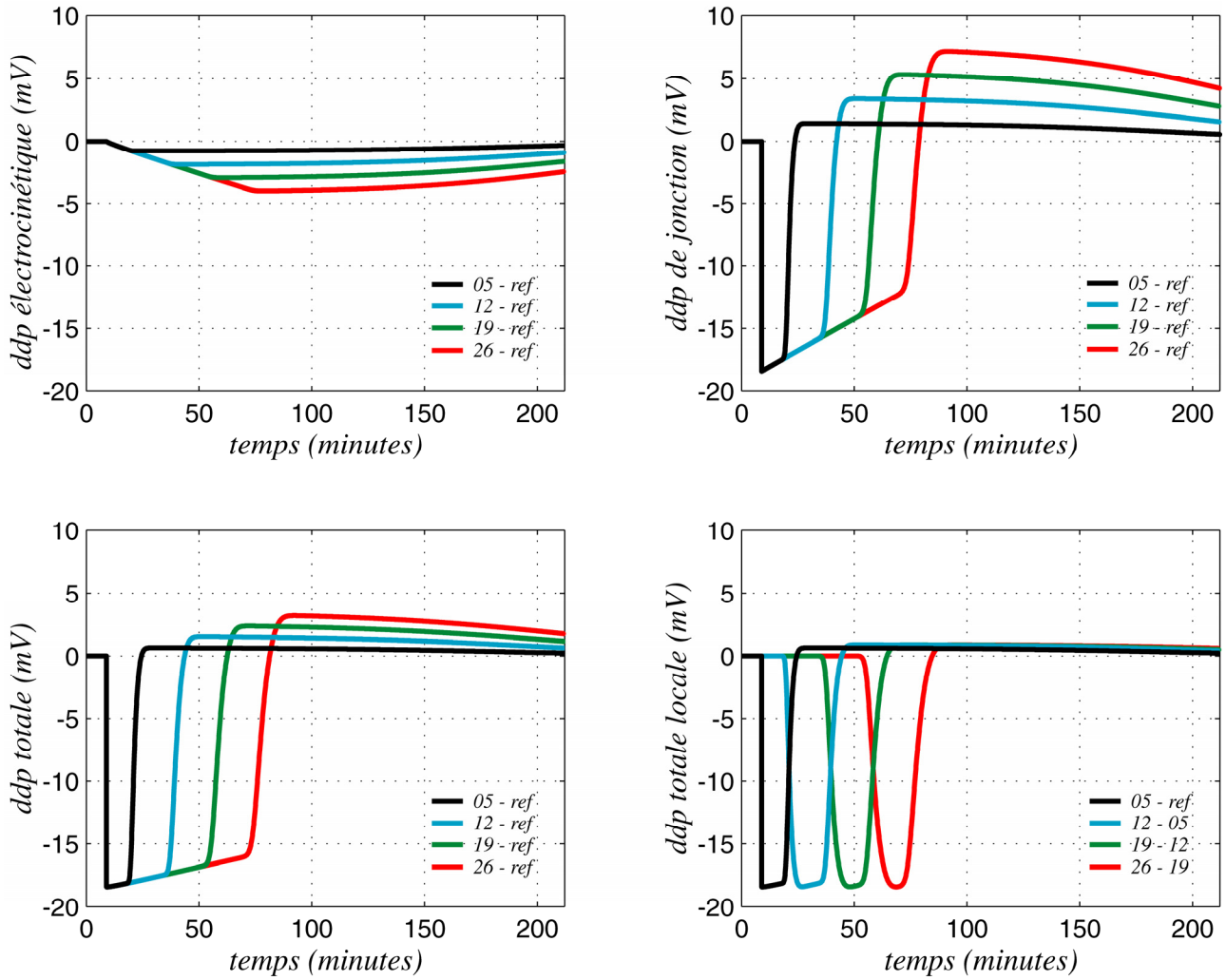


Figure 4.20. Modélisation de l'advection 1D de NaCl pour un régime en puissance avec $\alpha^* = 2{,}2.\varphi.\alpha$. **a**: différences de potentiel (ddp) électrocinétique par rapport à la référence, réduites de leur valeur initiale; **b**: ddp de jonction par rapport à la référence, réduites de leur valeur initiale; **c**: ddp totales réduites; *courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm. **d**: ddp locales; *courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3*.4). La modélisation explique relativement bien les observations (*voir figures 4.10 et 4.11*).

Pour mieux appréhender la contribution de la dispersion sur la modélisation précédente, nous avons recalculé la réponse électrique en remplaçant l'équation (4.8) par $D = D_m.\tau^{-1}$, soit la valeur théorique du coefficient de diffusion moléculaire (cela revient à négliger le second terme de la définition 4.8). Le coefficient de jonction utilisé est là encore de $2{,}2.\varphi.\alpha$. Les courbes obtenues sont alors beaucoup plus anguleuses (figure 4.21): la dispersion a pour effet de lisser les courbes, ce qu'on attend bien d'un processus similaire à de la diffusion.

Il faut noter cependant que le modèle ne rend pas compte des petits pics négatifs d'amplitude 0,5 mV observés sur chacune des courbes par rapport à la référence juste avant la remontée de la différence de potentiel, lors du passage du front de conductivité à l'électrode de mesure (voir par exemple la figure 4.10).

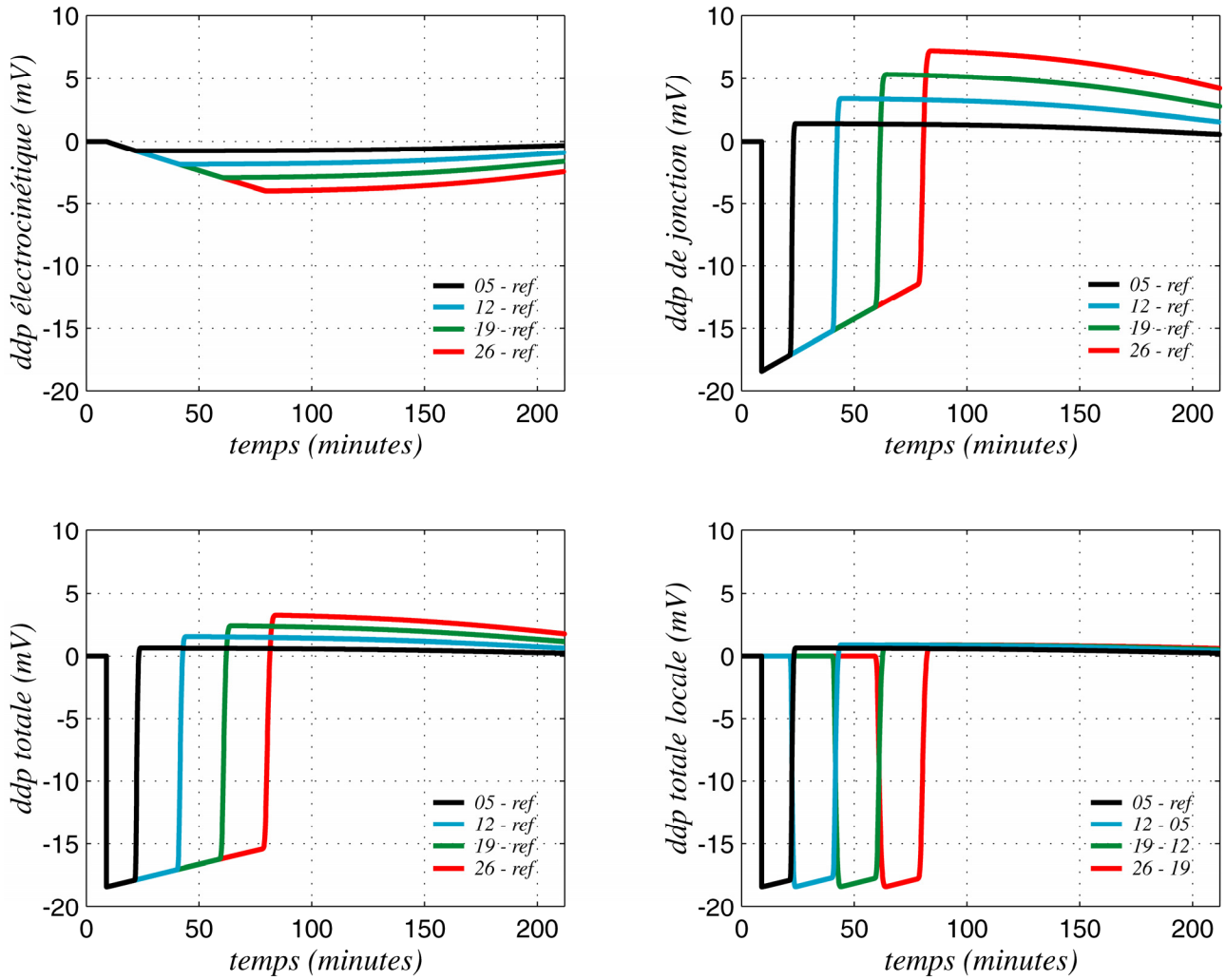


Figure 4.21. Modélisation de l'advection 1D de NaCl pour un régime diffusif avec $\alpha^* = 2{,}2.\varphi.\alpha$. a: différences de potentiel (ddp) électrocinétique par rapport à la référence, réduites de leur valeur initiale; **b**: ddp de jonction par rapport à la référence, réduites de leur valeur initiale; **c**: ddp totales réduites; *courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm. **d**: ddp locales; *courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*). L'absence de dispersion engendre des courbes anguleuses.

4.2.3.b – Advection 1D de KCl. Effet des micas.

La modélisation de l'advection pour une solution de chlorure de potassium nécessite d'établir les propriétés de couplage électrocinétique propre au KCl. La constante de la réaction >SiOH + K^+ $\rightleftharpoons$ >SiOK + H^+ est du même ordre de grandeur que K_{Na} (6,4 pour Sahai et Sverjensky, 1997; 7,9 pour Sahai et Sverjensky, 1998). Le nombre de sites disponibles pour cette réaction est le même que pour les ions Na^+ (Iler, 1979). La réponse en variation électrocinétique devrait donc ressembler à celle du NaCl. Cependant, le fluide primaire contient des ions Na^+ et Cl^-: l'électrolyte est multionique {Na^+, K^+, Cl^-}, chaque espèce ayant une concentration propre. On peut, en principe, modifier les équations de la section 3.4.1 (e.g., Revil, 1995), mais cela n'a pas été fait ici, car on débouche sur un système beaucoup plus complexe à résoudre.

Nous n'avons donc modélisé que la conductivité et la composante de jonction. La modélisation de la conductivité du réservoir amont (figure 4.22) est globalement satisfaisante. La sous-estimation à partir de la minute 140 correspond sans doute à une petite réduction du débit. Par contre, la conductivité du réservoir aval n'est pas bien expliquée. Si le temps d'arrivée est correctement prédit, la quantité de sel relâchée dans le réservoir est très largement surestimée. Des phénomènes de piégeage du sel dans le milieu (plus particulièrement dans les micas) constituent une explication plausible de cette différence.

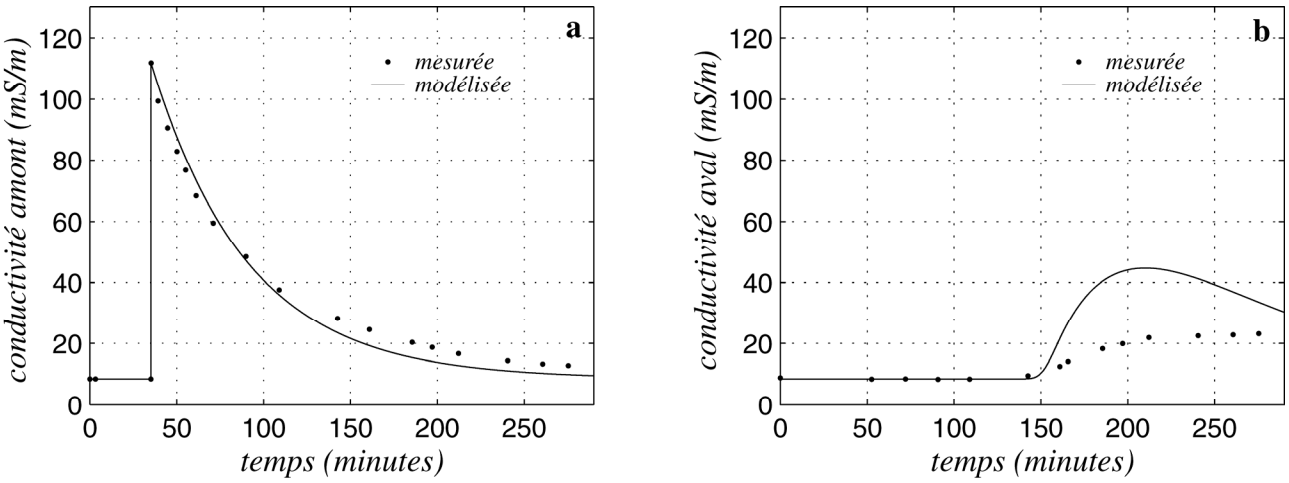


Figure 4.22. Modélisation de la conductivité des réservoirs pour l'advection 1D de KCl. a: conductivité du réservoir amont; **b**: conductivité du réservoir aval. *Discussion dans le texte*.

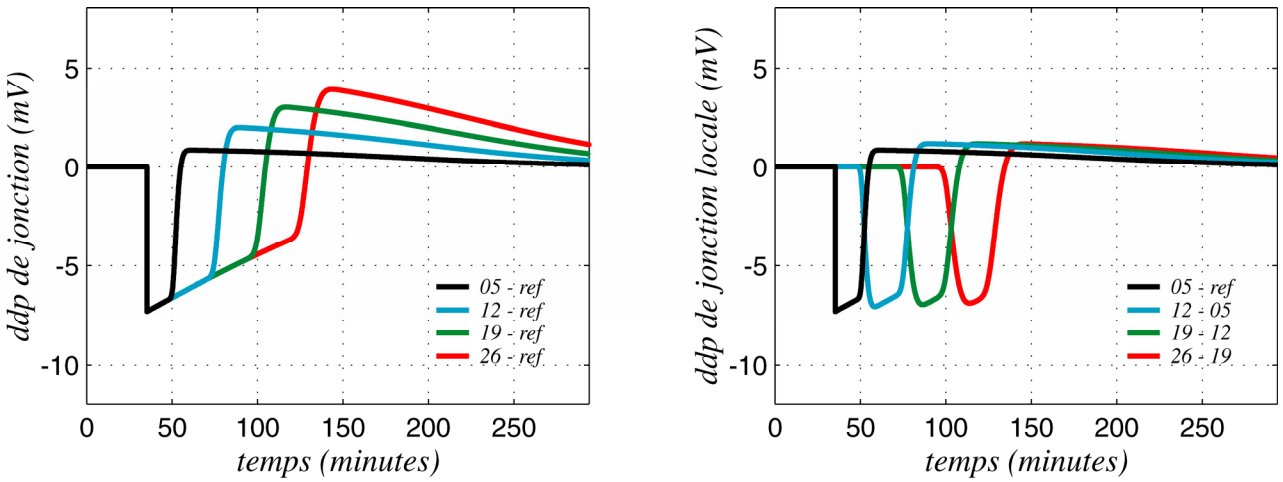


Figure 4.23. Modélisation de la composante de jonction pour d'advection 1D de KCl, avec $G_\alpha = 16.\varphi$. a: ddp de jonction par rapport à la référence, réduites de leur valeur initiale; *courbes noires*: électrodes de mesure à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm. **b**: ddp locales; *courbes noires*: ddp entre les électrodes à y = 5 cm et la référence; *bleues*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *vertes*: à y = 19 cm et y = 12 cm *rouges*: à y = 26 cm et y = 19 cm (*voir figure 3.4*).

La figure 4.23 montre la réponse en jonction, le coefficient de dispersion, calculé avec la formule (4.8), valant $1{,}11.10^{-8}$ $m^2.s^{-1}$. Le facteur de correction du coefficient de jonction doit être

pris égal à $16.\varphi$ pour expliquer les amplitudes observées. Une explication possible de ce facteur de correction trop important est la présence de 2 à 3 % (en nombre de grains) de micas noirs et de muscovite (< 0,5 %). La biotite, soumise à une altération climatique, produit essentiellement de la chlorite par perte d'ions potassium (e.g., Mitchell et Taka, 1984, et références). Cette altération a effectivement été observée: en mai 2002, l'examen à la loupe binoculaire montrait que les micas noirs étaient de la biotite; un nouvel examen, en mai 2004, après les expériences, révélait que ces micas noirs s'étaient altérés, par l'action du fluide en écoulement, en chlorite. Le taux d'altération est en effet extrêmement élevé, des zones de chloritisation peuvent apparaître sur de la biotite fraîche en quelques jours (Craw, 1981). Pal (1985) observe en conditions alcalines une perte de potassium sur la chlorite allant jusqu'à 65% de sa teneur initiale, en 25 jours. Malmström et al. (1996) relèvent un taux de dissolution de la biotite de $6{,}3.10^{-6}$ moles par mètre carré de surface minérale et par heure en conditions de pH neutre. La muscovite se dégrade également très rapidement, la structure mica–K^+ + H_2O donnant mica–H^+ + K^+ + OH^- (Graf von Reichenbach et Rich, 1969; T'Serstevens et al., 1978).

La concentration d'équilibre en potassium du fluide lors de la dissolution de la biotite en milieu de pH neutre est de l'ordre de 10^{-3} mol.L^{-1}, et est constante (Malmström et al., 1996). Cette constance s'explique par un équilibre entre relâchement et piégeage de potassium. On peut donc imaginer que lors du passage du front de solution de KCl, dont la concentration est de $6{,}9.10^{-3}$ mol.L^{-1}, la biotite chloritisée piège une partie des ions K^+, puis, lorsque la concentration locale passe en dessous de 10^{-3} mol.L^{-1}, relâche les ions précédemment capturés. Ce phénomène de retardement expliquerait notamment la faiblesse de la conductivité aval par rapport à la valeur attendue, ainsi que le retard sur les courbes de différences de potentiel, par rapport aux temps prédits par la loi de Darcy.

Cet effet de piégeage pourrait également fournir une explication au facteur correctif appliqué au coefficient de jonction théorique en milieu poreux $\alpha^* = \alpha.\varphi$. Le phénomène de piégeage peut se traduire en terme de réduction apparente de la mobilité des ions potassium. Notant R_s le rapport $(\lambda_- - \lambda_+) / (\lambda_- - \lambda_+)$ et R_p le rapport $\lambda_-.\lambda_+ / (\lambda_- - \lambda_+)$, on a $\alpha \propto R_s$ et $D_m \propto R_p$. Le rapport $R_{s,-45}$ (i.e., rapport R_s calculé pour une mobilité des ions potassium réduite de 45 %) est alors d'environ 16 fois le rapport R_s, tandis que le rapport $R_{p,-45}$ est de $0{,}71.R_p$. Une telle diminution pourrait donc expliquer le facteur 10 nécessaire à la correction de l'amplitude des courbes modélisées de la jonction.

Cette explication pourrait aussi expliquer les différences entre observations et modèles pour l'expérience d'advection de NaCl. Seule la muscovite peut relâcher ou capturer du sodium (voir par exemple T'Serstevens et al., 1978, ou Pal, 1985, pour la formule chimique de la biotite, de la chlorite et de la muscovite). La diminution de mobilité des ions Na^+ nécessaire pour une

modification de R_s d'un facteur 2 est d'environ 35 %.

Les comportements du NaCl et KCl sont donc semblables. La différence entre modélisation (sans micas) et observations est cependant beaucoup plus marquée pour le KCl, tant au niveau de la surestimation de la conductivité aval que de la sous-estimation des amplitudes de jonction. Le rapport entre R_s pour le KCl (0,0189) et R_s pour le NaCl (0,2075) étant de 0,09, la réponse attendue pour le KCl, en l'absence de micas, est donc extrêmement faible, contrairement aux observations. Une hétérogénéité de composition minérale, même réduite, aurait donc des conséquences importantes sur le signal électrique produit (voir par exemple Guichet, 2002, et Guichet et Zuddas, 2003, sur l'effet de phases secondaires comme la calcite et les hydroxydes d'aluminium sur le couplage électrocinétique).

Un modèle plus complet intégrant les effets des micas reste à développer. Une piste possible serait d'inclure dans l'équation du transport un terme de sorption des ions K^+, sous la forme:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - u_f.\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{B}{\varphi}.\frac{\partial C^*}{\partial t}$$

où B représente la masse volumique moyenne du milieu poreux et C^* la quantité de soluté sorbé par unité de masse volumique du milieu poreux (e.g., Fetter, 1999). Trois difficultés sont alors à surmonter: 1) le problème est rendu non-linéaire par la forme même du terme C^*, fonction de la concentration C (proportionnel à une puissance de C dans le cas de l'isotherme de Freundlich, à une fraction polynomiale du premier degré en C dans le cas de l'isotherme de Langmuir); 2) le terme de sorption n'est a priori pas identique pour les cations et les anions, ce qui rend la séparation du système d'équations en une équation de transport et une équation de jonction plus difficile; 3) les valeurs des paramètres des isothermes sont à déterminer.

Enfin, des expériences complémentaires sur un sable sans micas permettraient sans doute de faire progresser la question de l'action des micas.

4.2.3.c – Advection 2D de NaCl

Le calcul du transport avec dispersion dans le cas bidimensionnel est un problème plus complexe, compte tenu de la géométrie de l'écoulement (figure 4.24). Sa résolution n'a pas été tentée. Néanmoins, nous essaierons ici de retrouver la perméabilité du milieu à partir de la courbe de conductivité amont et de la comparer avec celle obtenue à partir des temps d'arrivée des fronts (tableau 4.1), en négligeant les phénomènes de dispersion.

Comme dit précédemment, le débit dans cette expérience n'a pas été mesuré directement. Ce débit peut cependant être estimé à partir de la formule (4.5). Le calage de la courbe théorique de la conductivité amont avec la courbe expérimentale permet de déterminer le coefficient de décroissance exponentielle (figure 4.25). Le volume amont étant fixé (2635 cm^3), le débit déduit de

ce taux est de 283 cm^3 par minute. L'application de l'équation 4.11 donne alors une perméabilité moyenne de la cuve de 43 D.

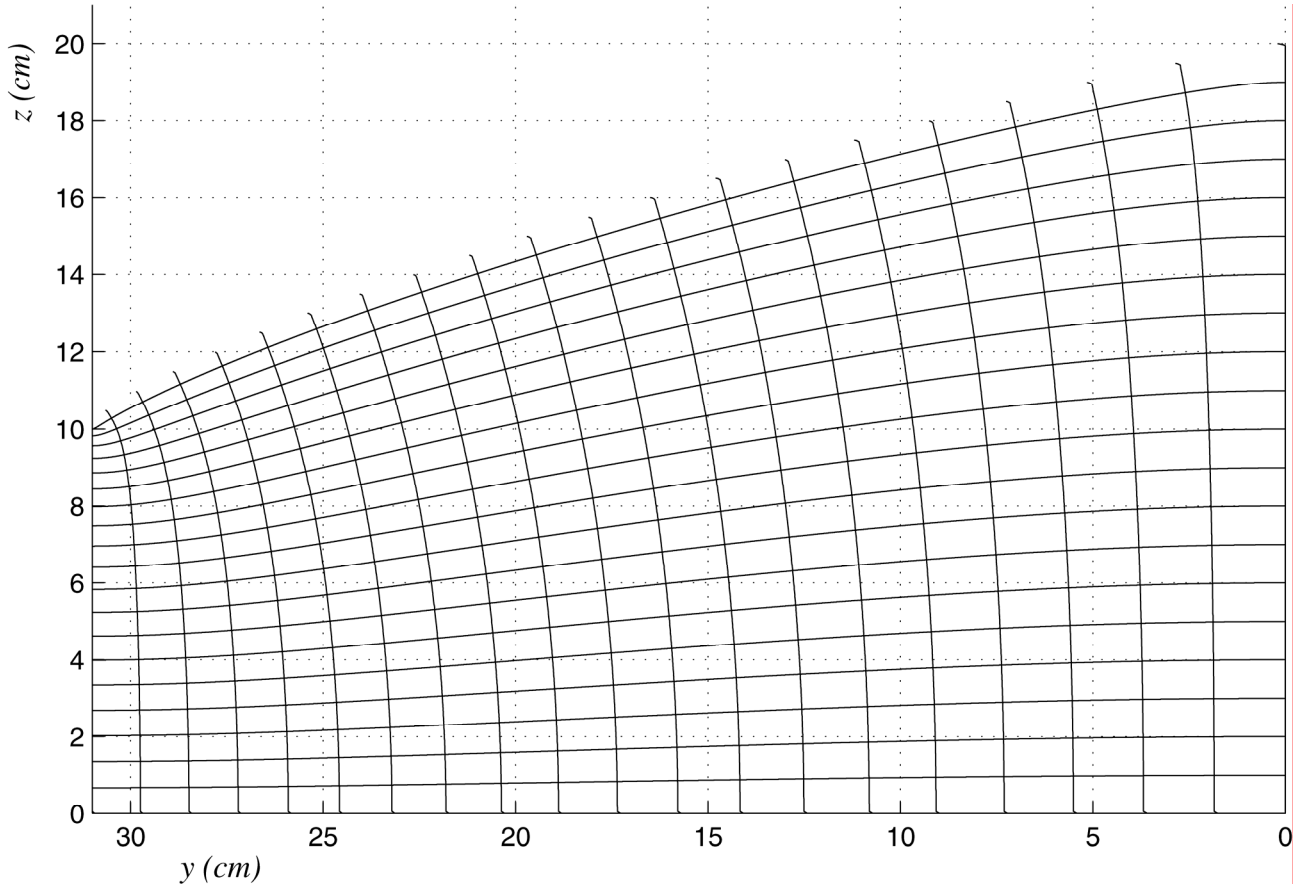


Figure 4.24. Lignes équipotentielles et lignes de courant pour l'advection 2D. Le niveau amont (y = 0 cm) est à 20 cm, le niveau aval (y = 31 cm) à 10 cm. Le différentiel de charge entre deux lignes équipotentielles de hauteur piézométrique (lignes sub-verticales) est de 0,5 cm.

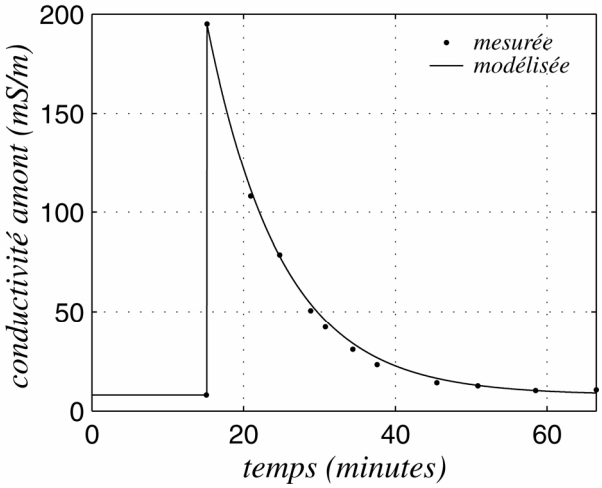


Figure 4.25. Modélisation de la conductivité amont pour l'advection 2D.

Pour déterminer les temps d'arrivée, il est nécessaire de déterminer les lignes de courant passant par les électrodes, ainsi que la vitesse du fluide sur ces lignes. Les lignes de courant (figure

4.26.a, c et e) ont été déterminées avec Matlab®, à partir du champ de potentiel piézométrique calculé par la méthode de Baiocchi (section 2.2.3). En appliquant localement la loi de Darcy, la vitesse du fluide sur la ligne est égale à la conductivité hydraulique multipliée par la porosité et par l'opposé du gradient de hauteur piézométrique sur la ligne de courant, noté γ (figure 4.26.b, d et f). Remarquez l'augmentation assez prononcée de γ avec la distance.

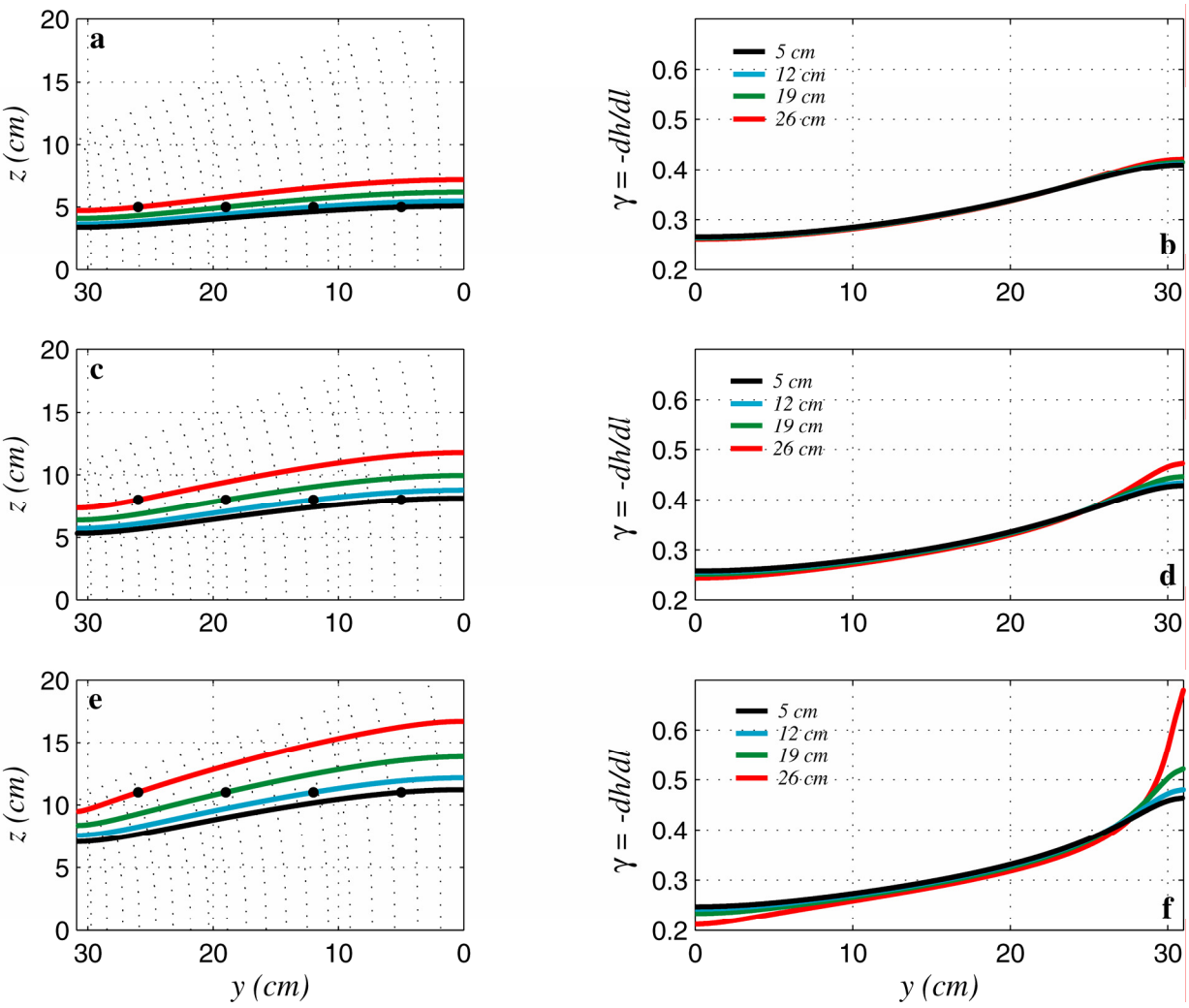


Figure 4.26. Lignes de courant aux électrodes et profils de hauteur piézométrique associés pour l'advection 2D. Lignes de courant passant par les électrodes (**a**: électrodes à la cote z = 5 cm; **c**: à z = 8 cm; **e**: à z = 11 cm) et opposé du gradient de hauteur piézométrique sur ces lignes (**b**: électrodes à la cote z = 5 cm; **d**: à z = 8 cm; **f**: à z = 11 cm). *Courbes noires*: électrodes à y = 5 cm; *bleues*: à y = 12 cm; *vertes*: à y = 19 cm; *rouges*: à y = 26 cm (*voir figure 3.4*).

Le temps d'arrivée théorique à l'électrode est donné par:

$$t = \frac{\eta.\varphi}{\rho_f.g.k}.\int_0^{(y_e,z_e)} \frac{dl}{\gamma}$$

La perméabilité est déterminée en ajustant les temps calculés aux temps expérimentaux. La meilleure RMS est obtenue pour une perméabilité de 31,5 D (tableau 4.2). Compte tenu du fait que la formule de Dupuit, utilisée pour calculer la perméabilité à partir du débit issu de la conductivité

amont, n'est qu'une approximation, et compte tenu du fait que les lignes de courant calculées ne sont qu'une idéalisation du milieu réel, les deux perméabilités déterminées (43 et 31,5 D) sont relativement cohérentes.

y	*temps, z = 5*	*dt, z = 5*	*temps, z = 8*	*dt, z = 8*	*temps, z = 11*	*dt, z = 11*
5	19,0		19,0		19,2	
12	24,0	5,0	24,3	5,3	24,7	5,5
19	28,7	4,7	29,1	4,8	29,9	5,2
26	32,8	4,1	33,5	4,4	35,0	5,1

Tableau 4.2. Temps de passage du front calculés aux électrodes pour l'expérience d'advection 2D. *y*: abscisse de passage; *dt*: différentiel de temps par rapport à l'électrode adjacente précédente. *Distances en cm, temps en minutes*.

* * *

4.3 – RESUME. APPLICATIONS POSSIBLES

Les expériences de diffusion ont mis en évidence l'existence d'une réponse de plusieurs millivolts – à l'échelle de la cuve et pour le différentiel de concentration utilisée, soit sur quelques centimètres et pour un différentiel de 3 ordres de grandeur. Le comportement du signal électrique est diffusif: amplitude décroissante et étalement temporel croissant de la réponse avec la distance à l'injection. La réponse de la diffusion a été modélisée dans le cas unidimensionnel par résolution en différences finies de l'équation de la diffusion et de l'équation du potentiel de jonction. La tentative de résolution bidimensionnelle utilisant le code par éléments finis développé à l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg, incluant les effets de densité, n'a pas au jour d'aujourd'hui permis d'expliquer les variations du comportement des réponses avec la profondeur.

Concernant l'advection, le suivi du potentiel spontané permet de voir le passage du front salin, caractérisé localement par une brusque décroissance suivie d'une brusque remontée du potentiel électrique, ce qui permet de déterminer la vitesse du fluide; l'amplitude permet de déterminer la valeur locale du gradient relatif de concentration. La réponse électrique de l'advection a été modélisée en résolvant analytiquement l'écoulement et en combinant la réponse électrocinétique avec la réponse diffusive. Le modèle explique de façon assez satisfaisante les expériences au chlorure de sodium. Pour les expériences au chlorure de potassium, il semble y avoir des phénomènes de piégeage dans le milieu, résultant probablement d'une interaction avec les micas présents dans le sable.

La méthode de suivi du potentiel spontané permet donc de détecter le passage d'un front salin, du moins lorsque les électrodes sont placées à l'intérieur même des sources, et que d'autres

signaux de potentiels spontanés ne se surimposent pas. Ce problème du suivi des fronts salins se pose à l'échelle du terrain. Par exemple, l'aquifère d'Alsace est pollué par un panache de solution saline en provenance des Mines de Potasse d'Alsace (MDPA) situées au nord-est de Mulhouse, et se propageant en direction de Strasbourg. Des concentrations de 100 $mg.L^{-1}$ de NaCl ont été détectées près du Rhin, et en certains endroits, l'eau est trop salée pour être potable (Stenger et Willinger, 1998). Equiper les piézomètres de surveillance de l'aquifère avec des électrodes impolarisables permettrait de suivre en continu l'évolution de ce panache et d'apporter des informations complémentaires au suivi géochimique. D'autres domaines d'intérêt seraient la surveillance de l'injection d'eau douce en nappe salée, et de la récupération de cette eau, technique développée dans les pays du Golfe pour stocker l'eau produite par les usines de désalinisation de l'eau de mer (J.-P. Delhomme, communication personnelle); ou encore la détection et la surveillance des intrusions de l'eau de mer dans les aquifères côtiers, ou biseaux salés (C. Doussan, communication personnelle).

Des expériences complémentaires, de laboratoire ou de terrain, sont nécessaire pour vérifier la mesurabilité du signal lorsque les capteurs sont placés hors de la source. Si c'est le cas, d'autres applications sont envisageables, notamment en géothermie. Ainsi, dans le cas du projet Hot Dry Rock de Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin) la fracturation de l'aquifère profond (entre 2500 et 5000 mètres) est stimulée par de l'injection d'eau douce. La réponse électrocinétique pendant le temps d'injection est déjà bien connue (Marquis et al., 2002; Darnet, 2003). Cependant, du signal est encore observé longtemps après l'arrêt des injections, ce qui pourrait correspondre à des phénomènes de diffusion entre cette eau et la saumure de l'aquifère, comme suggéré par Bernabé et al. (2003).

* * *

REFERENCES LIEES AU CHAPITRE 4

ACKERER Ph., YOUNES A. et MOSE R., 1999. Modeling variable density flow and solute transport in porous medium: 1. Numerical model and verification. *Transport in Porous Media*, 35, 345-373.

ACKERER Ph, YOUNES A. et MANCIP M., 2004. A new coupling algorithm for density-driven flow in porous media. *Geophysical Research Letters*, 31 (12), L12506, doi: 10.1029/2004GL019496.

ANDERSON D. E., 1981. Diffusion in electrolyte mixtures. In: Kinetics of Geochemical Processes. Ed: A. C. LASAGNA et R. J. KIRKPATRICK. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 8, 211-259.

BERNABE Y., MOK U., MAINEULT A. et EVANS B., 2003. Laboratory measurements of electrical potential in rock during high-temperature water flow and chemical reaction. *Geothermics*, 32, 297-310.

BRUDERER C., 1999. Simulation sur réseau de la dispersion hydrodynamique. *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

CRAW D., 1981. Oxidation and microprobe-induced potassium mobility in iron-bearing phyllosilicates from the Otago schists, New Zealand. *Lithos*, 14, 49-57.

DARNET M., 2003. Caractérisation et suivi de circulations de fluides par la mesure de potentiels spontanés (PS). *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

EINSTEIN A., 1902. Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und über eine electrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte. *Annalen der Physik und Chemie*, Folge 4, VIII, 798-814.

FETTER C. W., 1999. Contaminant Hydrology. Second Edition. Prentice Hall, Indianapolis.

FRIED J. J. et COMBARNOUS M. A., 1971. Dispersion in porous media. *Advances in Hydroscience*, 7, 169-282.

GRAF VON REICHENBACH H. et RICH C. I., 1969. Potassium release from muscovite as influenced by particle size. *Clays and Clay Minerals*, 17, 23-29.

GUGGENHEIM E. A., 1929. The conception of electrical potential difference between two phases and the individual activities of ions. *Journal of Physical Chemistry*, 33 (6), 842-849.

GUGGENHEIM E. A., 1930a. On the conception of electrical potential difference between two phases II. *Journal of Physical Chemistry*, 34 (7), 1540-1543.

GUGGENHEIM E. A., 1930b. A study of cells with liquid-liquid junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 52 (4), 1315-1337.

GUGGENHEIM E. A., 1930c. Studies of cells with liquid-liquid junctions, part II. Thermodynamic significance and relationship to activity coefficients. *Journal of Physical Chemistry*, 34 (8), 1758-1766.

GUICHET X., 2002. Etude expérimentale des propriétés électriques des roches. Potentiels d'électrofiltration, suivi des mouvements de fluides en zones hydrothermales. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VII, Paris.

GUICHET X. et ZUDDAS P., 2003. Effect of secondary minerals on electrokinetic phenomena during water-rock interaction. *Geophysical Research Letters*, 30 (13), 1714, doi: 10.1029/2003GL017480.

HARNED H. S., 1926. Individual thermodynamic behaviors of ions in concentrated solutions including a discussion of the thermodynamic method of computing liquid junction potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 30 (4), 433-456.

ILER R. K., 1979. The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley and Sons, New York.

JOHNSON D. L. et SEN P. N., 1988. Dependence of the conductivity of a porous medium on electrolyte conductivity. *Physical Review B*, 37 (7), 3502-3510.

MALMSTROM M., BANWART S., LEWENHAGEN J., DURO L. et BRUNO J., 1996. The dissolution of biotite and chlorite at 25°C in the near-neutral pH region. *Journal of Contaminant Hydrology*, 21, 201-213.

MARQUIS G., DARNET M., SAILHAC P., SINGH A. K. et GERARD A., 2002. Surface electric variations induced by deep hydraulic stimulation: an example from the Soultz HDR site. *Geophysical Research Letters*, 29 (14), 1662, doi: 10.1029/2002GL015046.

MITCHELL J. G. et TAKA A. S., 1984. Potassium and argon loss patterns in weathered micas: implications for detrital mineral studies, with particular reference to the triassic palaeogeography of the british isles. *Sedimentary Geology*, 39, 27-52.

ONSAGER L. et FUOSS R. M., 1932. Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 36 (11), 2689-2778.

ONSAGER L., 1945. Theories and problems of liquid diffusion. *Annals of the New-York Academy of Science*, 46, 241-265.

PAL D. K., 1985. Potassium release from muscovite and biotite under alkaline conditions. *Pedologie*, 35 (2), 133-146.

PFANNKUCH H. O., 1963. Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 18 (2), 215-270.

PRESS W. H., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING W. T. et FLANNERY B. P., 1992. Numerical Recipes in C, the Art of Scientific Computing. Second Edition. Cambridge University Press, Cambridge, Ma.

REVIL A., 1995. Conductivité électrique et potentiel spontané dans les milieux poreux: de la théorie à l'analyse des mesures en forage. *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

REVIL A., DAROT M. et PEZARD P. A., 1996. Influence of the electrical diffuse layer and microgeometry on the effective ionic diffusion coefficient in porous media. *Geophysical Research Letters*, 23 (15), 1989-1992.

REVIL A. et GLOVER P. W. J., 1997. Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review B*, 55 (3), 1757-1773.

REVIL A. et GLOVER P. W. J., 1998. Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays. *Geophysical Research Letters*, 25 (5), 691-694.

REVIL A., 1999. Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: a unified model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 503-522.

SAHAI N. et SVERJENSKY D. A., 1997. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826.

SAHAI N. et SVERJENSKY D. A., 1998. Geosurf: a computer program for modeling adsorption on mineral surfaces from aqueous solution. *Computers and Geosciences*, 24 (9), 853-873.

SAHIMI M., 1995. Flow and transport in porous media and fractured rock. VCH, Weinheim.

SAHIMI M., HUGHES B. D., SCRIVEN L. E. et DAVIS H. T., 1986. Dispersion in flow through porous media - I. One-phase flow. *Chemical Engineering Science*, 41 (8), 2103-2122.

SEN P. N., 1989. Unified model of conductivity and membrane potential of porous media. *Physical Review B*, 39 (13), 9508-9517.

STENGER A. et WILLINGER M., 1998. Preservation value for groundwater quality in a large aquifer: a contingent-valuation study of the Alsatian aquifer. *Journal of Environmental Management*, 53, 177-193.

TAYLOR P. B., 1929. Electromotive force of the cell with transference and theory of interdiffusion of electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 31 (10), 1478-1500.

T'SERSTEVENS A., ROUXHET P. G. et HERBILLON A. J., 1978. Alteration of mica surfaces by water and solutions. *Clay Minerals*, 13, 401-410.

YOUNES A., ACKERER Ph. et MOSE R., 1999. Modeling variable density flow and solute transport in porous medium: 2. Re-evaluation of the salt dome flow problem. *Transport in Porous Media*, 35, 375-394.

CHAPITRE 5
REACTIONS CHIMIQUES

Les expériences de ce chapitre ont pour objectif la détection du signal électrique éventuellement généré par des réactions chimiques. Deux types de réactions ont été étudiés: réaction acide-base d'une part, entre acide chlorhydrique et soude, et réaction d'oxydoréduction d'autre part, entre permanganate de potassium et chlorure de fer II.

5.1 – PRINCIPE ET PROCEDURES

Le réservoir B, divisé en deux réservoirs B_+ et B_- par une cloison étanche (figure 5.1), sert de réservoir d'injection. La cuve est mise en configuration 1D par inclinaison, de façon à générer un écoulement de B vers A, les niveaux d'eau par rapport au fond de la cuve en $y = 0$ et $y = 31$ cm étant maintenus à la même valeur (voir section 2.2.2). Une fois le régime permanent établi, une petite quantité de solution de réactif 1 est versée dans B_+ (ou B_-) et simultanément une petite quantité de réactif 2 dans B_- (ou B_+). Le contenu de chaque sous-réservoir est aussitôt homogénéisé.

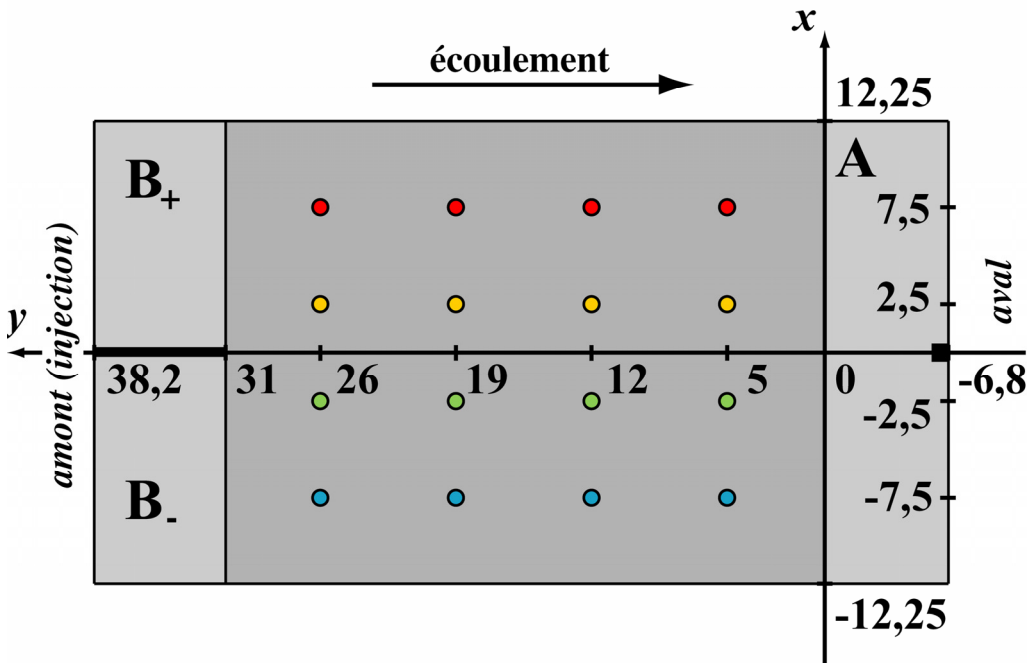


Figure 5.1. Position des électrodes et des réservoirs pour les expériences avec réaction. La cuve est mise en configuration 1D (*voir figure 2.3, section 2.2.2 et figure 2.5*), le réservoir B, divisé en deux sous-réservoirs indépendants B_+ et B_-, servant d'amont. Quatre séries de quatre électrodes de mesure (*cercles*) sont disposées longitudinalement: les séries à $x = 7{,}5$ cm (*rouge*) et $x = -7{,}5$ cm (*bleu*) mesurent le signal dans les zones sans réaction ou supposées telles (réactifs purs), les séries à $x = 2{,}5$ cm (*jaune*) et $x = -2{,}5$ cm (*vert*) mesurent la réponse à la limite de (ou dans) la zone de réaction. La cote des électrodes est $z = 9$ cm (9,5 cm pour les expériences d'oxydoréduction). L'électrode de référence (*carré*) est située dans le réservoir aval, à $z = 9$ cm. *Distances en centimètres.*

Quatre séries de quatre électrodes ont été disposées dans la zone d'écoulement (figure 5.1). La première série est positionnée sur la ligne x = 7, 5 cm, la seconde à x = 2,5 cm, la troisième à x = –2,5 cm et la quatrième à x = –7,5 cm. Les séries à 7,5 cm et –7,5 cm sont destinées à mesurer le signal dans les zones sans réaction ou supposées telles (réactifs purs), les séries à 2,5 cm et –2,5 cm sont destinées à mesurer la réponse à la limite de (ou dans) la zone de réaction. Les électrodes sont à z = 9 cm pour les expériences acide-base et à z = 9,5 cm pour les expériences d'oxydoréduction.

La division du réservoir B empêchant de placer l'électrode de référence en amont, celle-ci est placée dans le réservoir aval (A), sur la ligne x = 0, à 9 cm du fond. Il a été constaté lors des expériences une augmentation corrélée du niveau de bruit sur les signaux lors de l'arrivée des réactifs dans le réservoir aval. Le contenu de ce réservoir n'étant alors plus homogène et peut-être siège de réactions chimiques, l'isopotentialité électrique n'est sans doute plus vérifiée, ce qui expliquerait la perturbation de l'électrode de référence.

Les différences de potentiel sont enregistrées entre chaque électrode et la référence. Chaque canal est moyenné sur 20 cycles du 50 Hz (soit sur 0,4 s). Le délai avant basculement sur le canal suivant est de 0,5 secondes. Chaque canal est échantillonné à deux points par minute. Les courbes ci-après sont des courbes de variations par rapport au potentiel avant injection, les différences de potentiel étant réduite de leur valeur moyenne sur la période d'écoulement stationnaire avant versement des réactifs dans les réservoirs B_+ et B_-.

* * *

5.2 – EXPERIENCE DE CONTROLE

Avant de procéder aux expériences avec réaction chimique, une expérience de contrôle sans réaction a été effectuée afin d'estimer l'étendue possible de la zone de mélange, et de vérifier que les lignes de mesure les plus externes (i.e., x = –7,5 cm et x = 7,5 cm) sont situées dans les réactifs purs, et les lignes internes (i.e., x = –2,5 cm et x = 2,5 cm) dans la zone de mélange / réaction. Le principe est d'établir un écoulement stationnaire de fluide, puis d'injecter un petit volume de solution saturée de chlorure de sodium dans un des deux réservoirs amont, l'étude des différences de potentiel sur les quatre séries longitudinales d'électrodes de mesure permettant alors d'estimer la pénétration transverse du sel (i.e., selon l'axe x) dans la zone d'écoulement du fluide primaire.

Une circulation d'eau déionisée à teneur en chlorure de sodium, de conductivité 3,5 $mS.m^{-1}$ ($2{,}8.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ou 16,2 $mg.L^{-1}$) et de pH neutre a donc été établie, sous un gradient hydraulique

imposé de 7,72 %. Au bout de 111 minutes, 2,5 cm^3 de solution saturée de NaCl (892,5 mg ou $15{,}3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) ont été ajoutés dans le réservoir B_-, dont la conductivité passe à 136 $mS.m^{-1}$ ($1{,}08.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ ou 628,8 $mg.L^{-1}$).

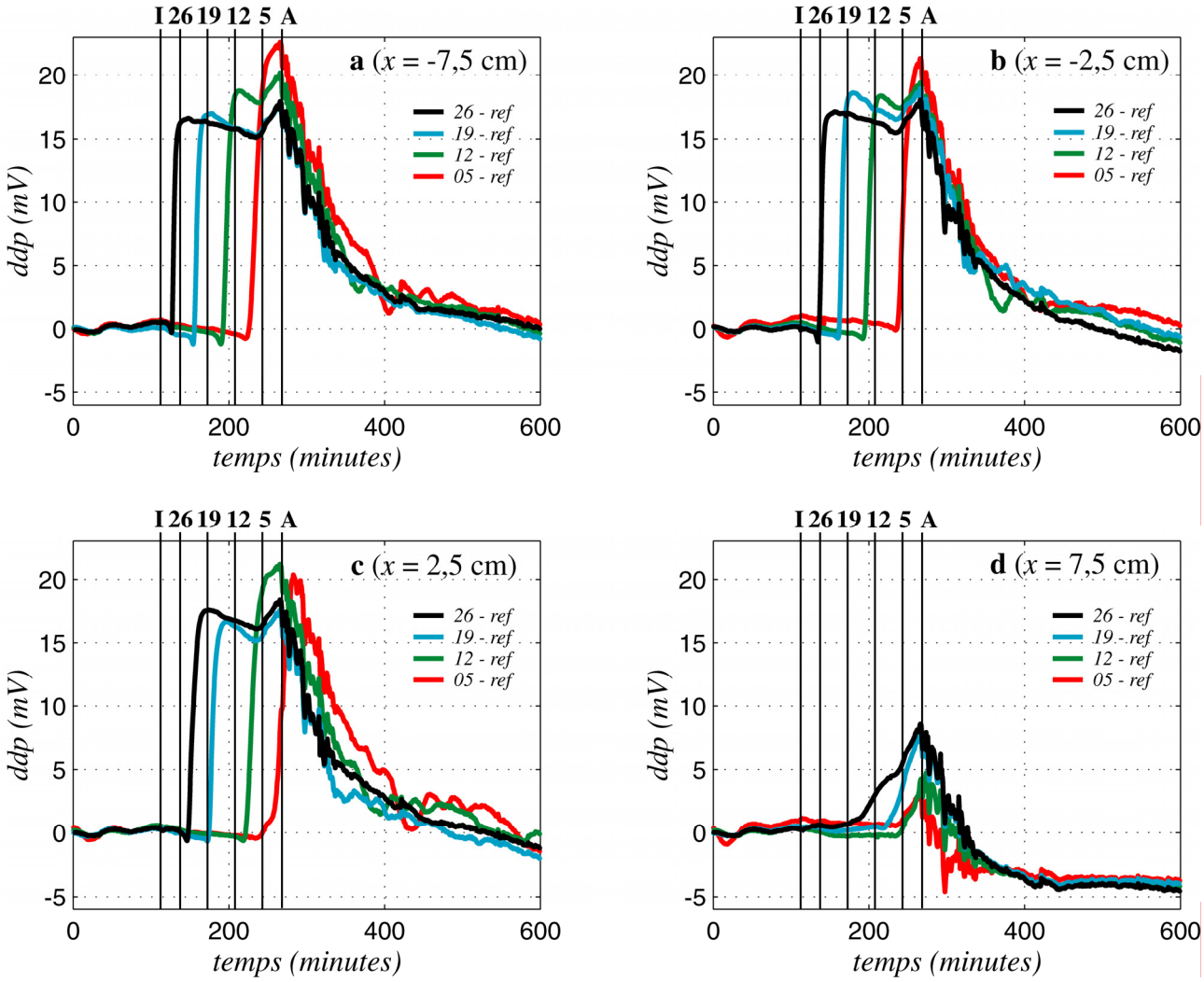


Figure 5.2. Différences de potentiel par rapport à la référence pour l'expérience de contrôle, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a** et **b**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de chlorure de sodium (liée au réservoir B_-, x = –7,5 cm et x = –2,5 cm); **c** et **d**: séries longitudinales dans la zone liée à la circulation d'eau déionisée pure (liée au réservoir B_+, x = 2,5 cm et x = 7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 26 cm; *bleues*: à y = 19 cm; *vertes*: à y = 12 cm; *rouges*: à y = 5 cm. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. La réponse est de type advectif (**a** et **b**; *voir section 4.2.2*). Le sel contamine rapidement la zone située au-delà du plan médian (**c**), mais n'atteint le bord opposé que tardivement (**d**).

Conformément aux résultats de la section 4.2.2, les différences de potentiel entre électrodes de mesure et référence (figure 5.2.a et b) et les différences de potentiel locales (figure 5.3.a et b) montrent une réponse de type advectif dans la zone de transport du sel (i.e., $x < 0$) liée au réservoir d'injection B_-, à savoir sur les lignes x = –7,5 cm et x = –2,5 cm. Les temps d'arrivée effectifs des

fronts décroissent lorsque l'on s'éloigne de la zone de sel, ce qui s'explique par un transport transverse. La ligne x = 2,5 cm est très rapidement "contaminée", et à forte concentration, l'amplitude des différences de potentiel y étant comparable à celle dans la zone d'advection $x < 0$ (figures 5.2.c et 5.3.c). La ligne la plus éloignée de la zone de sel est atteinte avec un grand retard, et à des concentrations moindres (figures 5.2.d et 5.3.d). Ce mouvement transverse est également parfaitement signé sur les différences de potentiel locales transverses (figure 5.4): la largeur des pics augmente avec la distance à la zone liée au réservoir d'injection de sel, ce qui traduit une diminution de la vitesse de progression transverse avec la distance.

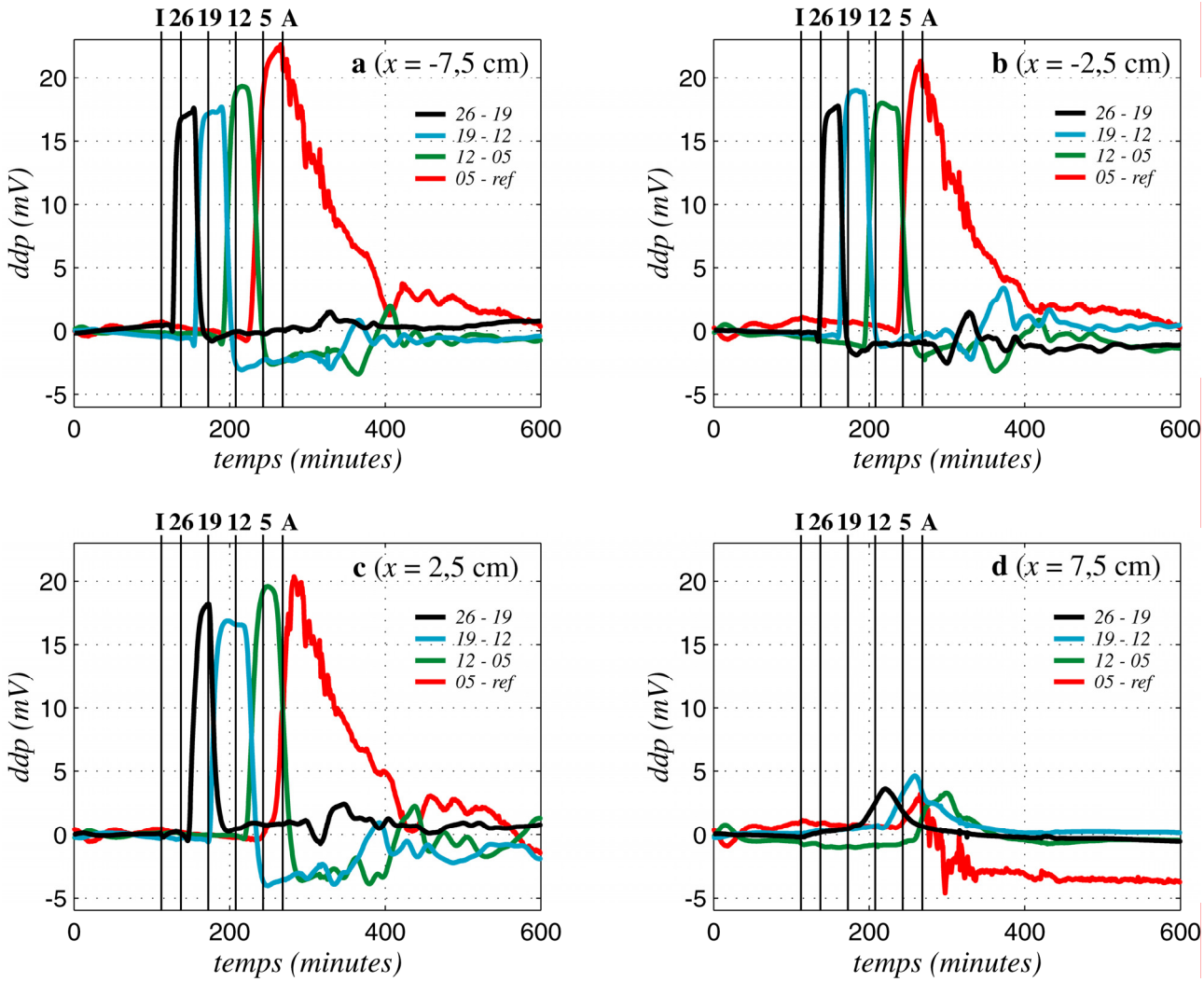


Figure 5.3. Différences de potentiel locales pour l'expérience de contrôle, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a** et **b**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de chlorure de sodium (liée au réservoir B_-, x = –7,5 cm et x = –2,5 cm); **c** et **d**: séries longitudinales dans la zone liée à la circulation d'eau déionisée pure (liée au réservoir B_+, x = 2,5 cm et x = 7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: différences de potentiel entre les électrodes à y = 26 cm et y = 19 cm; *bleues*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *vertes*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *rouges*: à y = 5 cm et la référence. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. La réponse est de type advectif (**a** et **b**; *voir section 4.2.2*). Le sel contamine rapidement la zone située au-delà du plan médian (**c**), mais n'atteint le bord opposé que tardivement (**d**).

Le débit était de 33,7 cm^3 par minute (vitesse de Darcy $7{,}16.10^{-2}$ cm par minute). Les temps d'arrivée calculés dans l'hypothèse de transport unidimensionnel (137 minutes pour y = 26 cm, 172 minutes pour y = 19 cm, 208 minutes pour y = 12 cm, 244 minutes pour y = 5 cm et 270 minutes pour l'aval) ne sont en accord que de manière grossière avec les temps observés: le mouvement transverse du sel, et donc le caractère bidimensionnel du transport, ne sont pas négligeables.

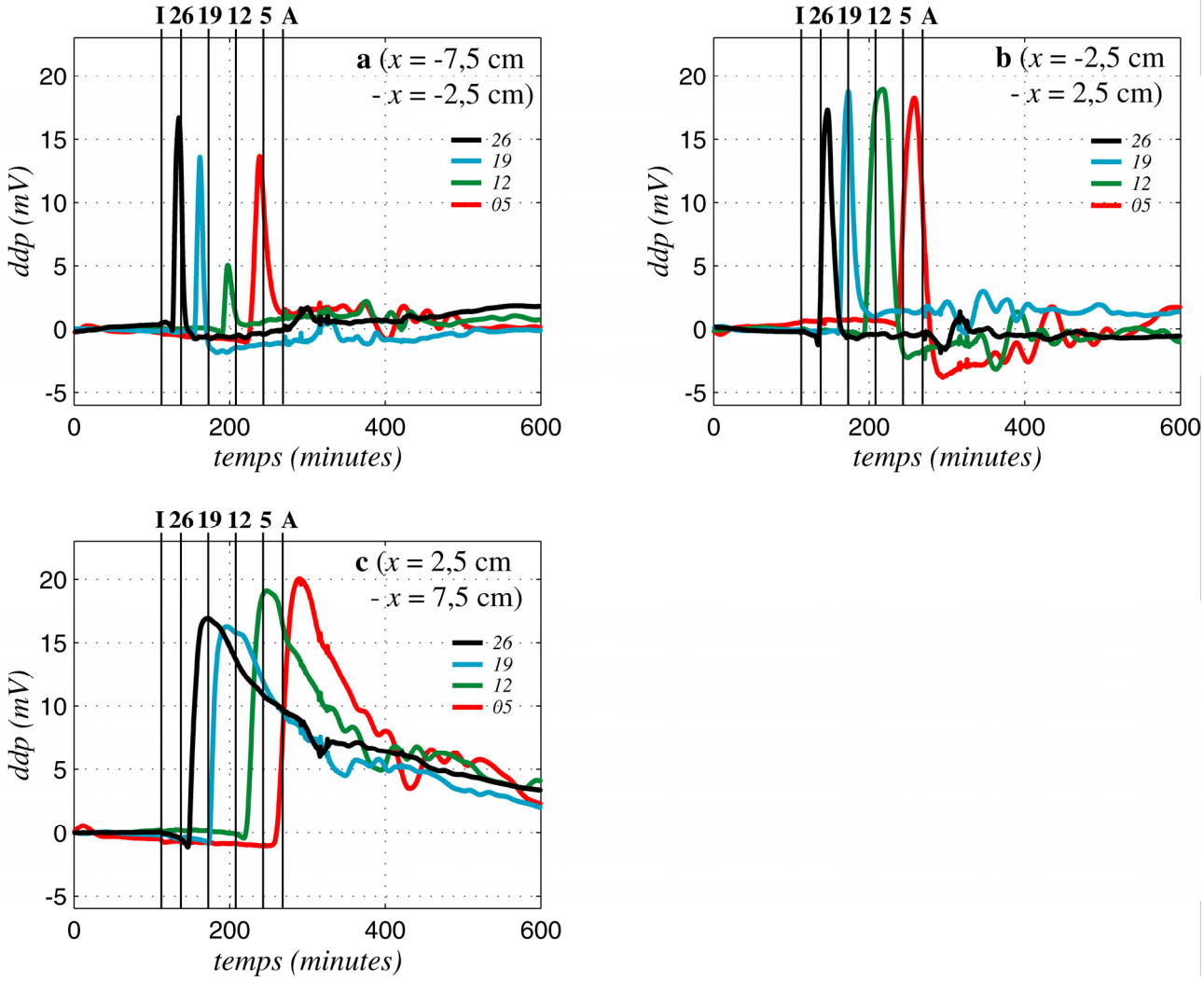


Figure 5.4. Différences de potentiel locales transverses pour l'expérience de contrôle, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: différences transverses dans la zone liée au réservoir B_- (injection de sel) (x = –7,5 cm – x = –2,5 cm); **b**: différences transverses au travers du plan médian entre les deux zones (x = –2,5 cm – x = 2,5 cm); **c**: différences transverses dans la zone liée au réservoir B_+ (x = 2,5 cm – x = 7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: électrodes à y = 26 cm; *bleues*: à y = 19 cm; *vertes*: à y = 12 cm; *rouges*: à y = 5 cm. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. La largeur des pics augmente avec la distance à la zone liée au réservoir B_-, ce qui traduit la diminution de la vitesse de progression transverse avec la distance.

Les différences de potentiel modélisées, en supposant le transport 1D (section 4.2.3.a) et avec un coefficient de correction G_α de 2,75.φ, expliquent assez bien le début du signal observé

dans la zone $x < 0$ (comparer les figures 5.5.c et d avec les figures 5.2.a et 5.3.a), avant l'arrivée du sel dans le réservoir aval et la perturbation de la référence. Les différences de potentiel locales modélisées (figure 5.5.d), sur lesquelles la perturbation de l'électrode de référence n'influe pas, correspondent assez bien aux observations (figure 5.4.a, b et c).

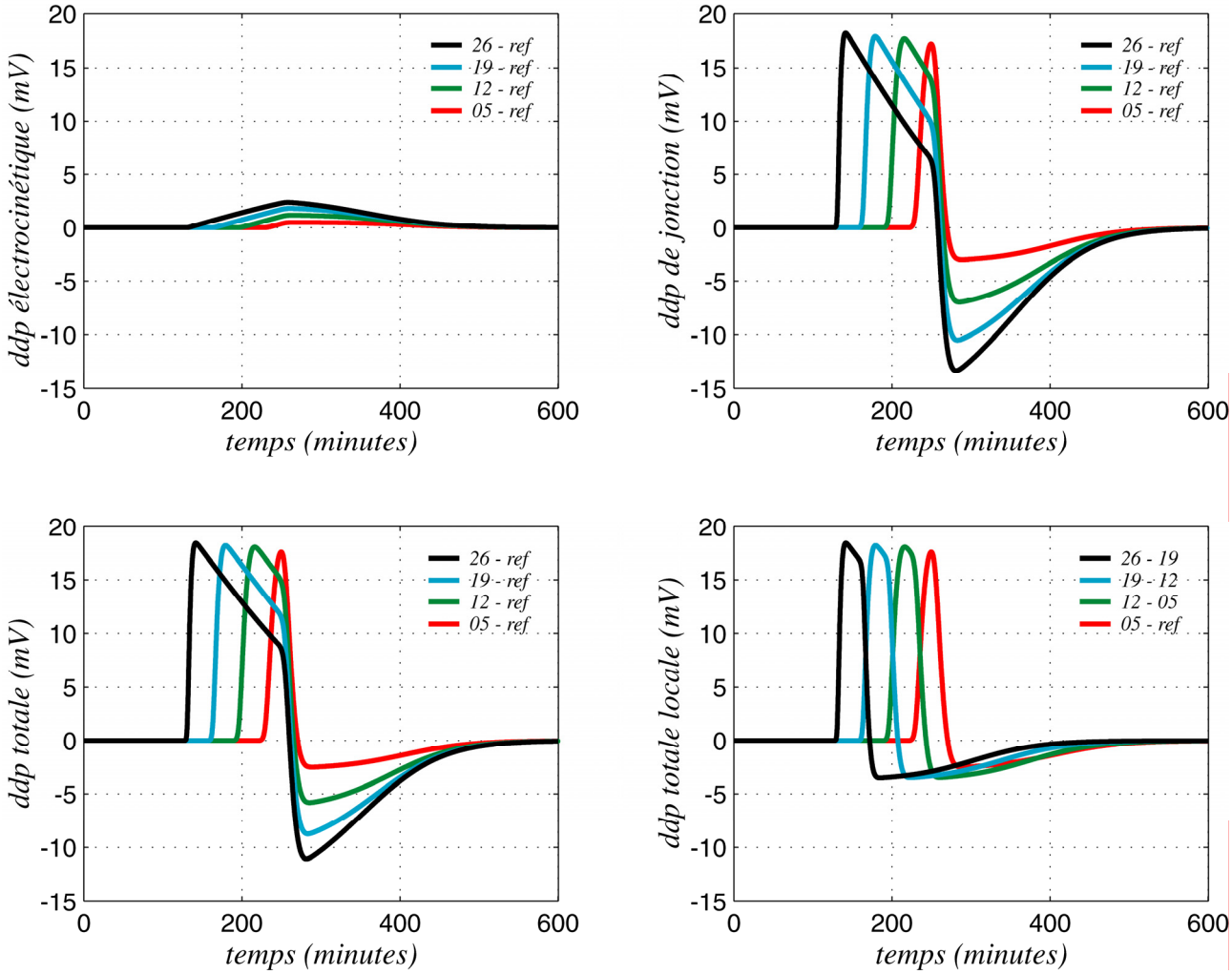


Figure 5.5. Modélisation 1D pour l'expérience de contrôle. a: variations du potentiel électrocinétique; **b**: différences de potentiel de jonction ($G_\alpha = 2{,}75.\varphi$); **c**: différences de potentiel totales; **d**: différences de potentiel totales locales (*voir section 4.2.3.a*). **a**, **b**, **c**: *courbes noires*: électrodes de mesure à $y = 26$ cm; *bleues*: à $y = 19$ cm; *vertes*: à $y = 12$ cm; *rouges*: à $y = 5$ cm; référence dans le bac aval. **d**: *courbes noires*: différences de potentiel entre les électrodes à $y = 26$ cm et $y = 19$ cm; *bleues*: à $y = 19$ cm et $y = 12$ cm; *vertes*: à $y = 12$ cm et $y = 5$ cm; *rouges*: à $y = 5$ cm et la référence. Seule la partie des courbes correspondant aux temps inférieurs au temps d'arrivée dans le réservoir aval (i.e., 270 minutes) sont comparables avec les courbes des figures 5.2 et 5.3, le modèle ne prenant pas en compte les perturbations de l'électrode de référence résultant de l'arrivée de sel dans le réservoir aval.

Cette expérience de contrôle montre donc bien l'existence d'une zone de mélange étendue, et justifie des positions choisies pour les quatre séries longitudinales d'électrodes de mesure.

* * *

5.3 – REACTION ACIDE-BASE

Plusieurs expériences de réaction en transport entre acide chlorhydrique et soude ont été effectuées. Les trois premières ont du être rejetées, suite à une dégradation des électrodes, qui ont dû être refaites. Les quantités de réactif utilisées dans la quatrième expérience, à savoir 1 cm^3 de HCl et 1 cm^3 de NaOH à 0,1 $mol.L^{-1}$, n'ont pas été suffisantes pour générer un signal détectable. Seuls les résultats de la dernière expérience sont présentés ici. Le pH n'a pas été mesuré.

5.3.1 – Résultats expérimentaux

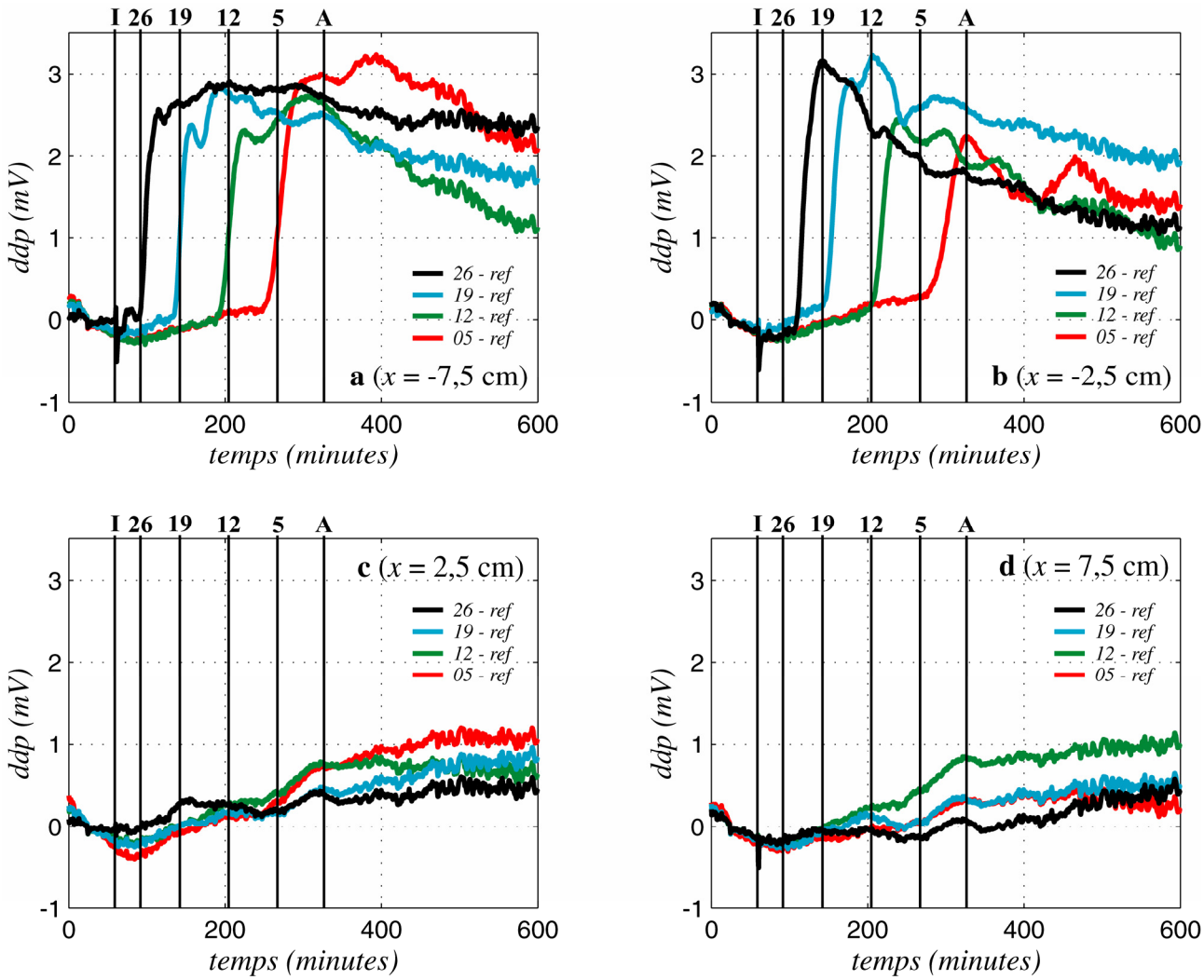


Figure 5.6. Différences de potentiel par rapport à la référence pour la réaction HCl-NaOH, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a** et **b**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection d'acide chlorhydrique (liée au réservoir B_-, x = –7,5 cm et x = –2,5 cm); **c** et **d**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de soude (liée au réservoir B_+, x = 2,5 cm et x = 7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 26 cm; *bleues*: à y = 19 cm; *vertes*: à y = 12 cm; *rouges*: à y = 5 cm. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. La forme des courbes permet de conclure à une modification du couplage électrocinétique local en fonction du pH.

Le gradient hydraulique appliqué est de 7,72 %. Le niveau en y = 0 et y = 31 cm est de 20 cm. Le fluide primaire est de l'eau déionisée à teneur en NaCl, de conductivité 3,2 mS.m^{-1} (2,5.10^{-4} mol.L^{-1} ou 14,8 mg.L^{-1}) et de pH neutre. Au bout d'une heure d'enregistrement, 10 cm^3 de solution de NaOH à 0,1 mol.L^{-1} (soit 40 mg) ont été ajoutés dans le réservoir B_+, et 10 cm^3 de solution de HCl à 0,1 mol.L^{-1} (soit 36,5 mg) dans le réservoir B_-. Le calcul de dilution donne un pH initial correspondant de 10,8 dans le réservoir B_+ et de 3,2 dans le réservoir B_-.

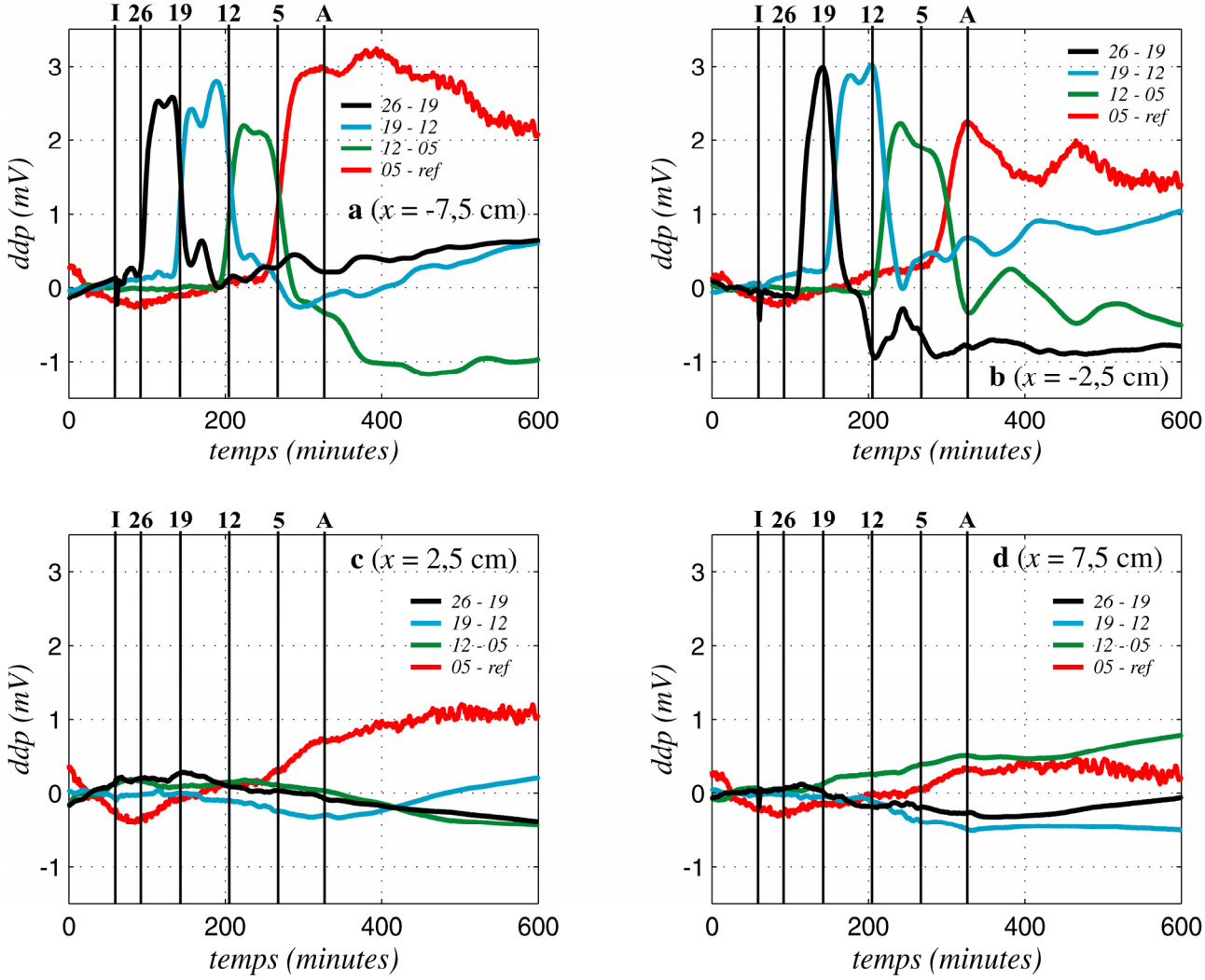


Figure 5.7. Différences de potentiel locales pour la réaction HCl-NaOH, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a** et **b**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection d'acide chlorhydrique (liée au réservoir B_-, x = –7,5 cm et x = –2,5 cm); **c** et **d**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de soude (liée au réservoir B_+, x = 2,5 cm et x = 7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: différences de potentiel entre les électrodes à y = 26 cm et y = 19 cm; *bleues*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *vertes*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *rouges*: à y = 5 cm et la référence. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval. La forme des courbes permet de conclure à une modification du couplage électrocinétique local en fonction du pH.

La figure 5.6 montre les différences de potentiel entre les électrodes et la référence (située

dans le réservoir aval). Dans l'acide pur (figure 5.6.a), toutes les différences de potentiel réduites passent de 0 à environ 3 mV dès que le front d'acide atteint l'électrode, puis décroissent lentement. Dans l'acide, à la limite de (ou dans) la zone de mélange (figure 5.6.b), l'augmentation des différences de potentiel se réduit avec la distance à l'injection, passant de 3 mV pour l'électrode située à 5 cm de l'injection (i.e., y = 26 cm) à 2 mV pour l'électrode située à 26 cm de l'injection (i.e., y = 5 cm). Aucun signal ressortant du niveau de bruit n'est observé dans la soude (figures 5.6.c et 5.6.d). La figure 5.7 montre les différences de potentiel locales. Dans l'acide (figures 5.7.a et 5.7.b), elles subissent une augmentation dès que le front atteint la première électrode, puis reviennent grosso modo à leur valeur initiale.

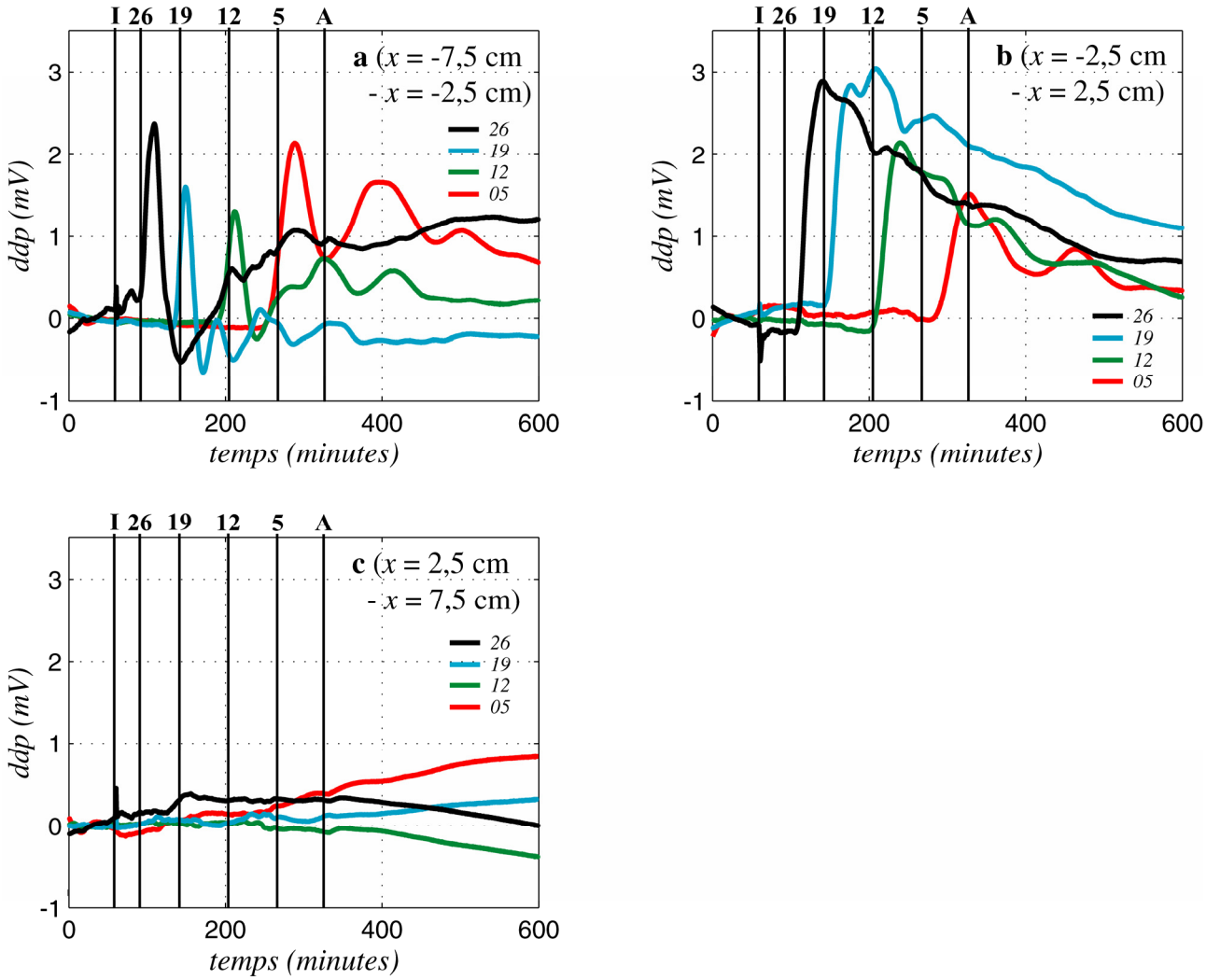


Figure 5.8. Différences de potentiel locales transverses pour la réaction HCl-NaOH, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: différences transverses dans la zone liée à l'injection d'acide chlorhydrique (liée au réservoir B_-, x = –7,5 cm – x = –2,5 cm); **b**: différences transverses au travers du plan médian (x = –2,5 cm – x = 2,5 cm); **c**: différences transverses dans la zone liée à l'injection de soude (liée au réservoir B_+, x = 2,5 cm – x = 7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: électrodes à y = 26 cm; *bleues*: à y = 19 cm; *vertes*: à y = 12 cm; *rouges*: à y = 5 cm. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval.

Les pics resserrés observés sur les différences de potentiel locales transverses dans l'acide (figure 5.8.a) traduisent le décalage sur le temps d'arrivée du front: celui-ci est plus rapide dans l'acide pur qu'à la limite de la zone de mélange. Les différences de potentiel locales transverses dans la soude sont nulles (figure 5.8.c). Enfin les différences transverses entre zone acide et zone base augmentent dès l'arrivée du front, la valeur de cette augmentation diminuant avec la distance à l'injection (3 mV pour 5 cm, 1,5 pour 26 cm), puis décroissent lentement de façon quasi linéaire (figure 5.8.b).

Pour des raisons inconnues (notons cependant que le sable avait été remanié 24 heures avant l'expérience et n'était donc peut-être pas totalement stable mécaniquement), le débit ne s'est pas maintenu constant durant l'expérience. Il était de 29,5 cm^3 par minute au début de l'expérience (vitesse de Darcy $6{,}26.10^{-2}$ cm par minute), de 20 cm^3 par minute au bout de 190 minutes (vitesse de Darcy $4{,}25.10^{-2}$ cm par minute) et de 17,7 cm^3 par minute au bout de 240 minutes (vitesse de Darcy $3{,}75.10^{-2}$ cm par minute). Les temps d'arrivées théoriques des fronts ont été calculés en interpolant et extrapolant ces vitesses. Ils sont de 92 minutes pour y = 26 cm, 143 minutes pour y = 19 cm, 201 minutes pour y = 12 cm, 270 minutes pour y = 5 cm, et le temps d'arrivée au réservoir A de 330 minutes. Les temps d'arrivée du front d'acide (figures 5.6.a et 5.6.b) sont tout à fait cohérents avec ces temps calculés.

5.3.2 – Discussion

5.3.2.a – Potentiel de jonction

La forme des courbes dans l'acide ne peut s'expliquer par un seul phénomène de jonction lié à l'advection d'ions H^+ et Cl^-. En effet, le différentiel de concentration entre électrode et référence étant positif et le rapport R_s égal à –0,64, la différence de potentiel réduite devrait décroître (voir section 4.1.3.a), ce qui n'est pas le cas. Si ce potentiel de jonction existe, il est masqué par un autre type de signal.

Pour la soude, le rapport R_s étant de 0,60, un éventuel signal de jonction devrait être positif. Or aucun signal ne ressort du niveau de bruit (que l'on peut estimer à environ 0,5 mV). La relative faiblesse de la concentration d'injection ($6{,}3.10^{-4}$ mol.L^{-1}, contre $1{,}4.10^{-2}$ mol.L^{-1} pour l'expérience d'advection au NaCl, voir section 4.2.2.a) explique peut-être la trop faible amplitude de ce signal par rapport au seuil d'observation.

5.3.2.b – Effet du pH sur le coefficient de couplage électrocinétique

La baisse du pH du fluide électrolytique en écoulement a pour effet une augmentation du coefficient de couplage électrocinétique (voir section 1.3.3). La valeur du point isoélectrique du

quartz étant comprise entre 2,5 et 3,5 (2,5 in Ishido et Mizutani, 1981; 3 et 3,5 in Sverjensky et Sahai, 1996; 3,5 in Bolt, 1957, et Sahai et Sverjensky, 1997; 2,4 à 3,6 in Volgelsberger et al., 1999), il est normal que nous n'observions pas de changement de polarité sur les différences de potentiel dans l'acide. Dans la zone de transport d'acide pur (i.e., $x = -7{,}5$ cm), lors de l'arrivée du front de solution acide au niveau de l'électrode, le coefficient de couplage est localement diminué en valeur absolue, la réponse électrocinétique s'affaiblit, et, conséquemment, la différence de potentiel réduite augmente. Ce phénomène est également visible sur le signal transverse (figure 5.8.b).

Dans la zone de mélange, les ions H^+ réagissent avec les OH^- apportés par la soude. Le nombre d'ions ayant réagi est d'autant plus grand que la distance à l'injection est grande. Sur la ligne $x = -2{,}5$ cm, le pH augmente donc avec la distance (par rapport au pH dans la zone d'acide pur); l'augmentation de la différence de potentiel réduite est donc moindre avec la distance (i.e., le coefficient de couplage diminue moins en valeur absolue).

La constance relative des différence de potentiel dans la zone basique est cohérente avec le fait que le coefficient de couplage est à peu près constant pour les pH supérieurs à 7-8 (voir section 1.3.3).

Il semble donc que le signal produit lors de cette expérience soit dû à des variations des propriétés électrocinétiques du milieu, liées au transport des réactifs, plutôt qu'à la réaction acide-base elle-même. La zone de réaction peut néanmoins être localisée, ces variations du couplage dépendant du pH, lequel est modifié dans la zone de réaction, de façon longitudinale (figure 5.6.b) et transverse (figure 5.8.b).

* * *

5.4 – OXYDOREDUCTION

Pour l'étude des effets de l'oxydoréduction en transport, nous avons utilisé du permanganate de potassium ($KMnO_4$) et du chlorure de fer II ($FeCl_2$). La réaction entre l'oxydant permanganate MnO_4^- et le réducteur ion ferreux Fe^{2+} en milieu acide produit des ions manganeux Mn^{2+} et des ions ferriques Fe^{3+} selon l'équation:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Les ions ferriques n'étant pas stables pour un pH supérieur à 2, ils précipitent en hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ (Charlot, 1997).

Le potentiel standard du couple MnO_4^- / Mn^{2+} est de 1,507 V, celui du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} de 0,771 V.

5.4.1 – Résultats expérimentaux

Suite à une expérience préliminaire (voir section 5.4.2), les filtres en nylon à l'entrée des réservoirs ont été remplacés par des filtres à maille plus large (250 µm au lieu de 163 µm). Le gradient hydraulique appliqué est de 4,42 %. Le niveau en y = 0 et y = 31 cm est de 19 cm. Le fluide primaire est de l'eau déionisée à teneur en NaCl, de conductivité 3,4 $mS.m^{-1}$ ($2{,}69.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ou 15,7 $mg.L^{-1}$), auquel 2 cm^3 d'acide chlorhydrique à 0,1 $mol.L^{-1}$ ont été ajoutés, de façon à ce que le fluide soit légèrement acide (pH aux alentours de 6,5). Au bout de soixante-dix minutes d'écoulement permanent, 200 mg de $KMnO_4$ dilués dans 5 cm^3 d'eau distillée (soit $1{,}3.10^{-3}$ mol) sont versés dans le réservoir B_- et 200 mg de $FeCl_2$ dilués dans 5 cm^3 d'eau distillée (soit $1{,}6.10^{-3}$ mol) dans le réservoir B_+. Nous avons décidé de mettre une masse égale de réactifs dans chaque sous-réservoir au lieu de proportions stoechiométriques afin d'éviter les effets gravitaires (voir section 5.4.2). Le débit lors de l'expérience est de 39,3 cm^3 par minute (vitesse de Darcy $8{,}77.10^{-2}$ cm par minute).

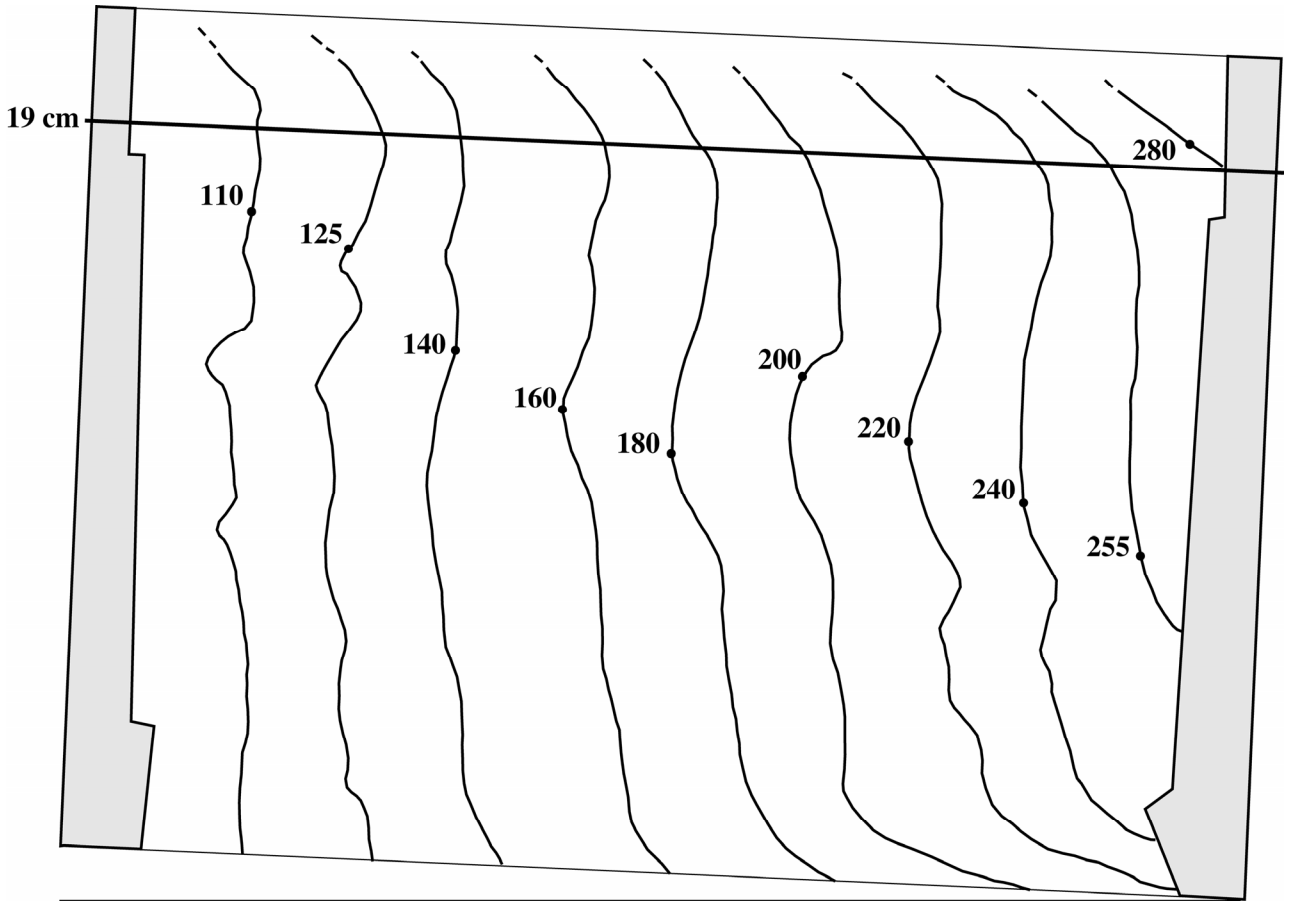


Figure 5.9. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: avancée du front de $KMnO_4$. La coloration violette du permanganate de potassium a permis de suivre la progression du front dans le sable, sur la face x = –12,25 cm. Les chiffres correspondent au temps à compter du début de l'enregistrement. Notez la pénétration dans la zone non saturée, et l'accentuation de la courbure vers le fond du bac (léger effet gravitaire).

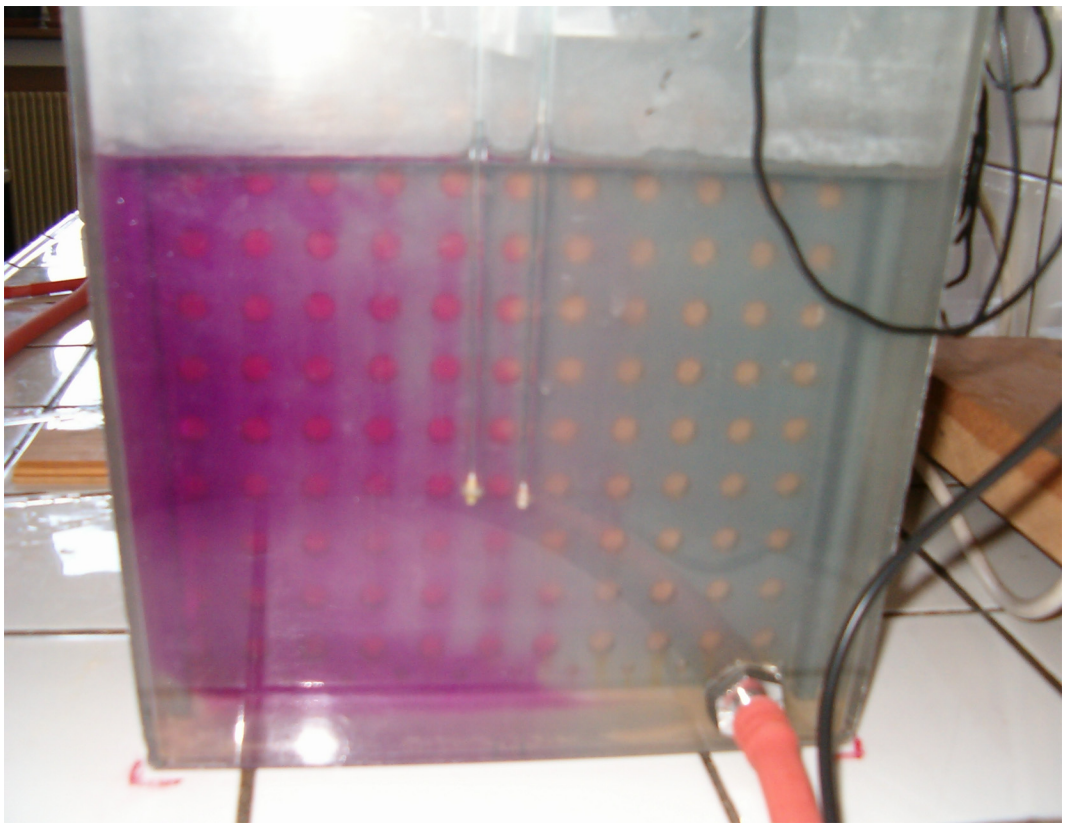


Figure 5.10. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: sortie des réactifs, vue de face. Vue de face du réservoir aval peu après l'arrivée des réactifs. *Violet*: permanganate de potassium; *incolore*: chlorure de fer II. La zone de contact est localisée suivant le plan médian vertical longitudinal.

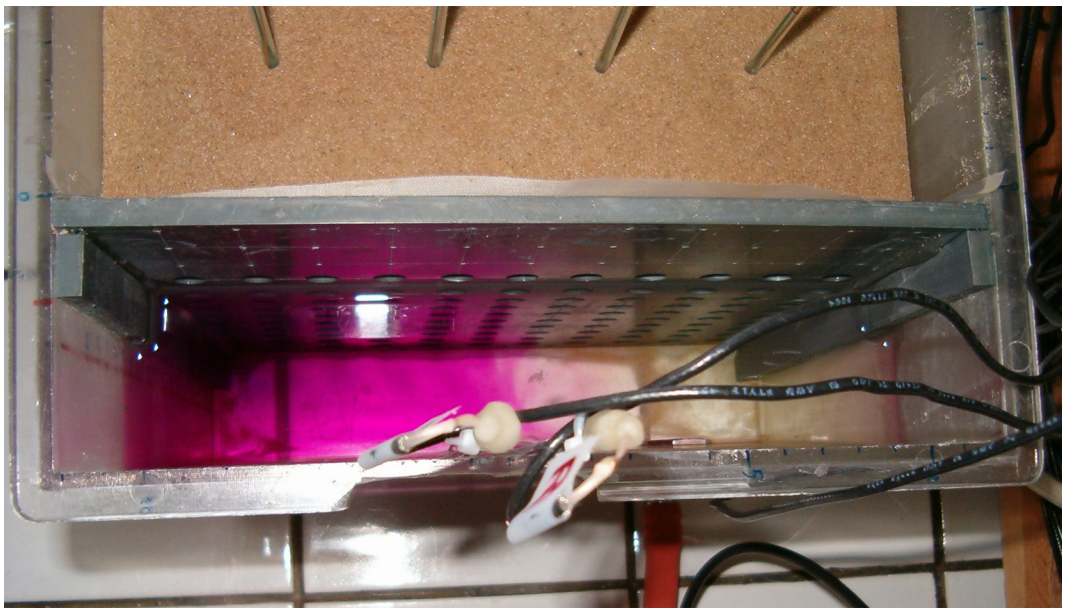


Figure 5.11. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: sortie des réactifs, vue de dessus. Vue de dessus du réservoir aval peu après l'arrivée des réactifs. *Violet*: permanganate de potassium; *incolore*: chlorure de fer II. La zone de contact est localisée suivant le plan médian vertical longitudinal.

Le permanganate étant de couleur violacée, nous avons pu suivre l'évolution du front sur la face x = –12,25 cm de la cuve (figure 5.9). Au début de l'expérience, le front est assez droit. Les digitations initiales sont rapidement lissées. Le front subit une légère inclinaison près du fond de la

cuve à partir de la minute 180, résultant peut-être du contraste de densité entre la solution et l'eau dans laquelle elle est advectée. La solution de permanganate pénètre dans la zone non saturée (z > 19 cm) par capillarité; l'advection dans la frange est retardée. L'observation de la sortie des réactifs (figure 5.10 et 5.11) permet de supposer que la zone de contact entre permanganate de potassium et chlorure de fer dans le sable est un plan vertical. D'autre part, la séparation nette des réactifs dans le réservoir aval, et donc la variabilité de la composition chimique de ce dernier, permet sans doute d'expliquer le comportement perturbé de l'électrode de référence à partir du moment où les réactifs arrivent dans le réservoir aval.

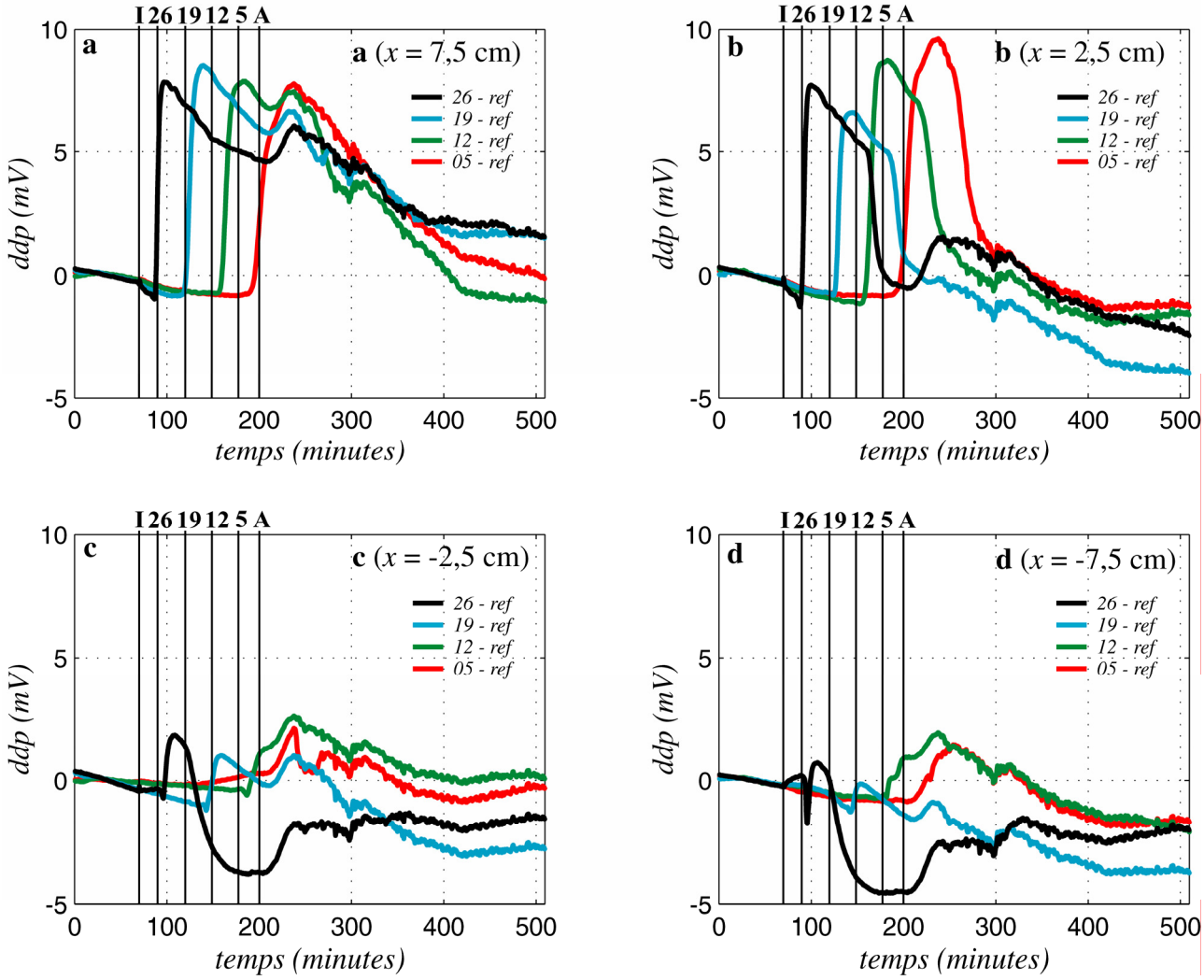


Figure 5.12. Différences de potentiel par rapport à la référence pour la réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a** et **b**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de chlorure de fer II (liée au réservoir B_+, x = 7,5 cm et x = 2,5 cm); **c** et **d**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de permanganate de potassium (liée au réservoir B_-, x = –2,5 cm et x = –7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 26 cm; *bleues*: à y = 19 cm; *vertes*: à y = 12 cm; *rouges*: à y = 5 cm. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval.

Les différences de potentiel entre électrodes et référence dans le chlorure de fer pur (figure

5.12.a) sont très semblables à une réponse advective (comparez avec la figure 5.5.c pour les temps avant arrivée dans le réservoir aval). Les temps d'arrivée du front sont très cohérents avec les temps calculés (90 minutes pour y = 26 cm, 119 minutes pour y = 19 cm, 148 minutes pour y = 12 cm, 177,5 minutes pour y = 5 cm et 198,5 minutes pour l'arrivée au réservoir aval). Les différences de potentiel dans la zone de contact entre $FeCl_2$ et $KMnO_4$ commencent par présenter le même comportement, mais retournent brusquement à zéro après une cinquantaine de minutes. Les courbes dans le permanganate sont beaucoup plus compliquées, mais les lignes à x = – 7,5 et –2,5 cm sont très semblables. Les différences de potentiel transverses sont également caractéristiques de chaque zone (figure 5.14).

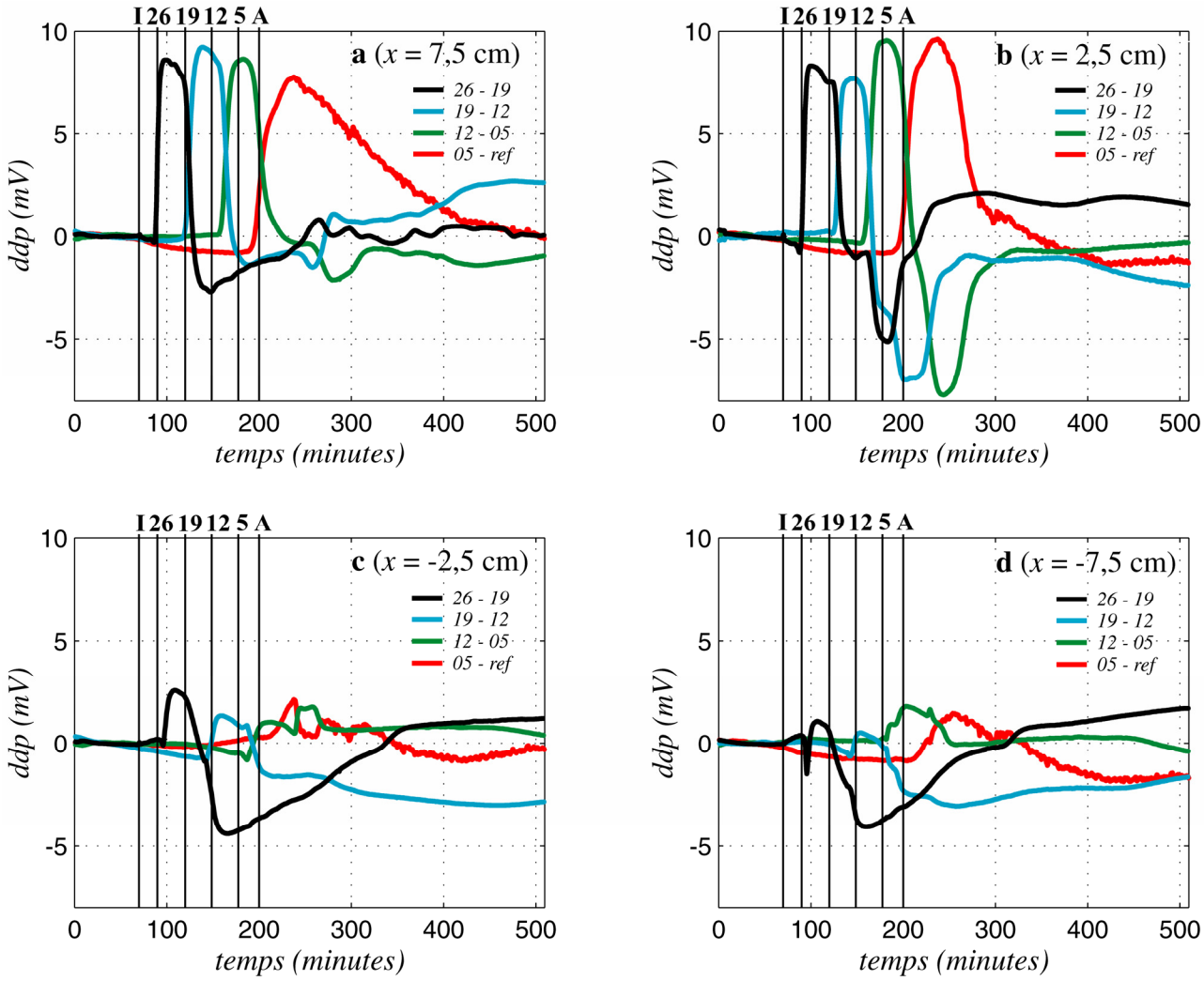


Figure 5.13. Différences de potentiel locales pour la réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a** et **b**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de chlorure de fer II (liée au réservoir B_+, x = 7,5 cm et x = 2,5 cm); **c** et **d**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de permanganate de potassium (liée au réservoir B_-, x = –2,5 cm et x = –7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: différences de potentiel entre les électrodes à y = 26 cm et y = 19 cm; *bleues*: à y = 19 cm et y = 12 cm; *vertes*: à y = 12 cm et y = 5 cm; *rouges*: à y = 5 cm et la référence. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval.

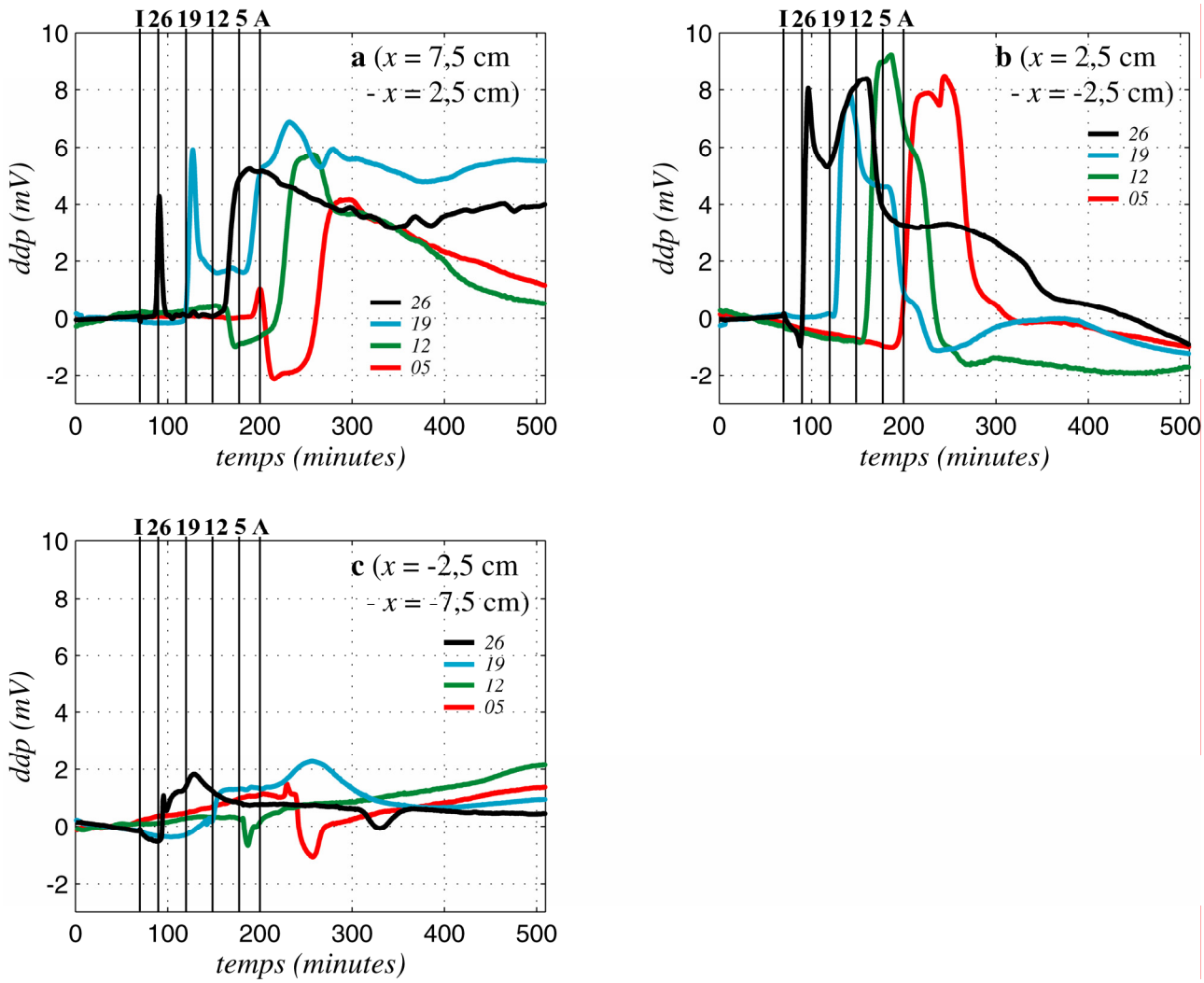


Figure 5.14. Différences de potentiel locales transverses pour la réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a**: différences transverses dans la zone liée à l'injection de chlorure de fer II (liée au réservoir B_+, x = 7,5 cm – x = 2,5 cm); **b**: différences transverses au travers du plan médian (x = 2,5 cm – x = –2,5 cm); **c**: différences transverses dans la zone liée à l'injection de permanganate de potassium (liée au réservoir B_-, x = –2,5 cm – x = –7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: électrodes à y = 26 cm; *bleues*: à y = 19 cm; *vertes*: à y = 12 cm; *rouges*: à y = 5 cm. *Barre verticale I*: temps d'injection; *barres 26*, *19*, *12*, *5*: temps de passage théorique du front salin aux électrodes dans l'hypothèse unidimensionnelle à y = 26, 19, 12 et 5 cm respectivement; *barre A*: temps d'arrivée théorique dans le réservoir aval.

5.4.2 – Expérience en proportions stoechiométriques

Une autre expérience a été menée avant celle présentée section 5.4.1, en utilisant les proportions stoechiométriques pour les réactifs. Le gradient hydraulique appliqué est de 4,2 %. Le fluide primaire est de l'eau déionisée à teneur en NaCl, de conductivité 5 $mS.m^{-1}$ ($4{,}0.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ou 23,1 $mg.L^{-1}$) et de pH neutre. Au bout de 245 minutes, 0,1 mol de chlorure de fer II (12,675 g) a été ajoutée dans le réservoir B_+, et 0,02 mol de permanganate de potassium (3,161 g) dans le réservoir B_-. Cette expérience a dû être arrêtée en cours de route. En effet, une dramatique réduction du débit s'est produite en raison de l'obstruction des filtres amont par des dépôts de

réactifs, les solutions étant trop concentrées. Le niveau aval a été baissé plusieurs fois pour relancer l'écoulement, mais à chaque fois le débit est redevenu nul en quelques heures. Ces changements de différentiel hydraulique appliqué ont de plus empêché l'établissement du régime permanent. L'évolution temporelle de l'écoulement est donc compliquée et mal contrôlée: l'expérience se prête peu à une exploitation simple des résultats. Les différences de potentiel entre électrodes et référence sont données à titre d'information sur la figure 5.15. Le signal mesuré est de très forte amplitude (jusqu'à trente millivolts dans le chlorure de fer), à cause des fortes concentrations utilisées.

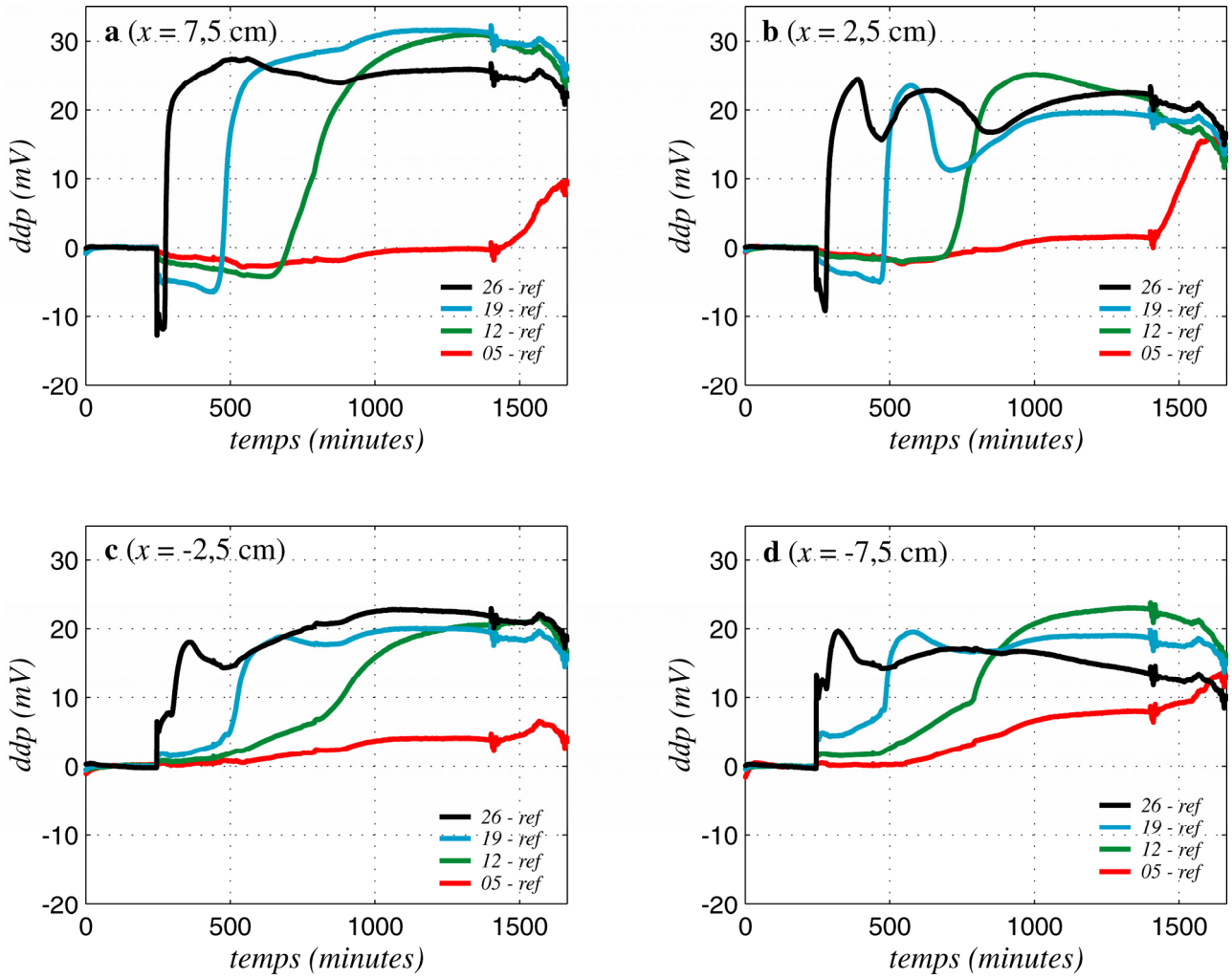


Figure 5.15. Différences de potentiel par rapport à la référence pour la réaction préliminaire $KMnO_4$-$FeCl_2$, réduites de leur valeur moyenne sur le temps pré-injection. **a** et **b**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de chlorure de fer II (liée au réservoir B_+, x = 7,5 cm et x = 2,5 cm); **c** et **d**: séries longitudinales dans la zone liée à l'injection de permanganate de potassium (liée au réservoir B_-, x = –2,5 cm et x = –7,5 cm) (*voir figure 5.1*). *Courbes noires*: électrodes de mesure à y = 26 cm; *bleues*: à y = 19 cm; *vertes*: à y = 12 cm; *rouges*: à y = 5 cm.

Un autre problème rencontré dans cette expérience est l'effet gravitaire. La densité de la solution de chlorure de fer (9,56 grammes par litre) par rapport à la solution de permanganate de potassium (2,38 grammes par litre) et au fluide primaire a généré une déviation de la zone de

contact. La solution de $FeCl_2$ a coulé sous la solution de $KMnO_4$. Ce glissement, ainsi que l'irrégularité de la vitesse de progression du permanganate due aux problèmes hydrauliques, sont visibles sur la progression des fronts au niveau de la face x = –12,25 cm (figure 5.16). On constate aussi dans les premiers temps de l'expérience des phénomènes de digitation du front de $KMnO_4$, plus prononcés que dans l'expérience de la section 5.4.1. Ils résultent probablement du contraste de viscosité entre les solutions très concentrées et l'eau primaire très faiblement saline.

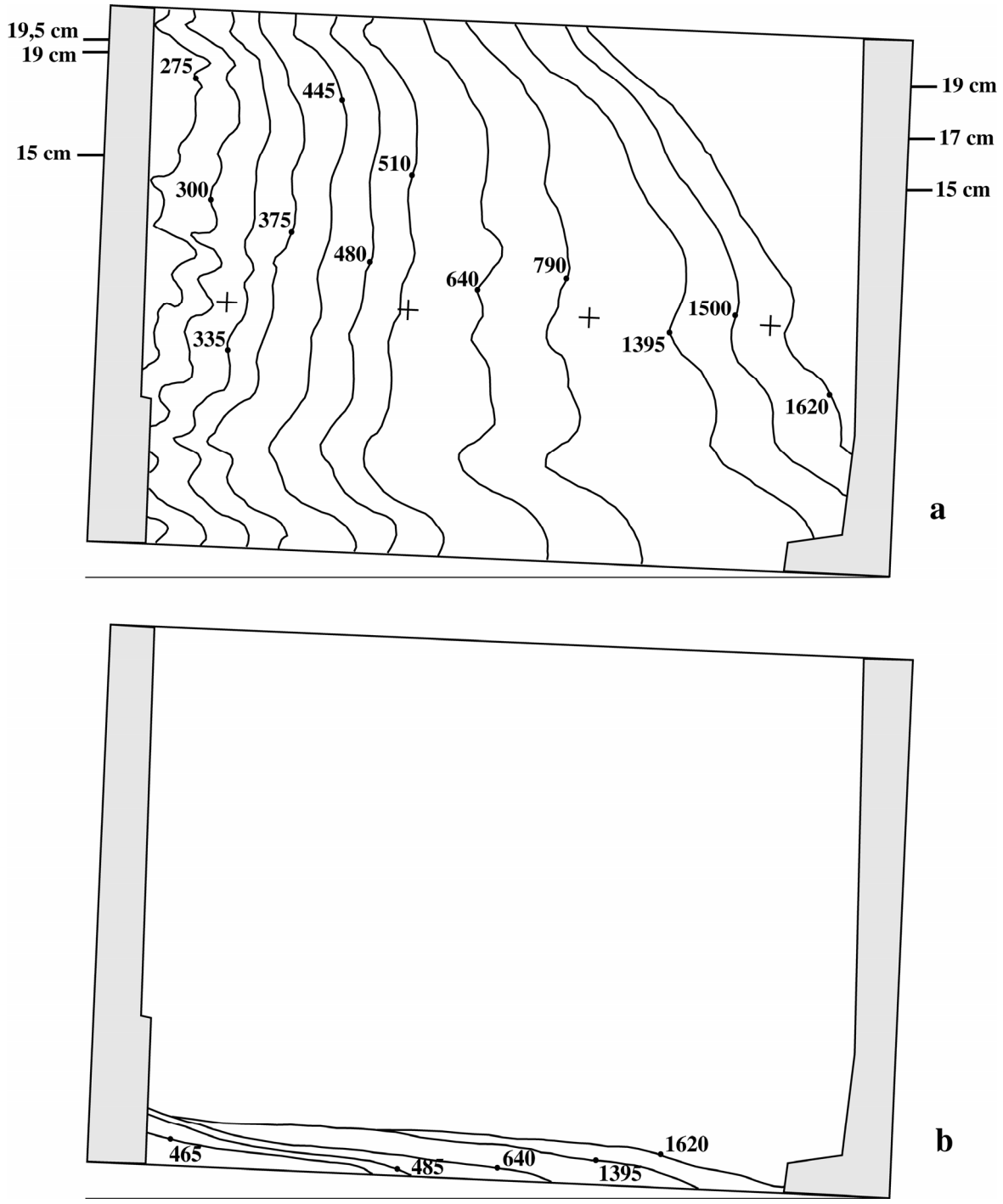


Figure 5.16. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$ préliminaire: avancée des fronts sur la face x = –12,25 cm. **a**: front de permanganate de potassium; **b**: plus dense, le front de chlorure de fer II a coulé sous le front de permanganate. Les chiffres correspondent au temps à compter du début de l'enregistrement.

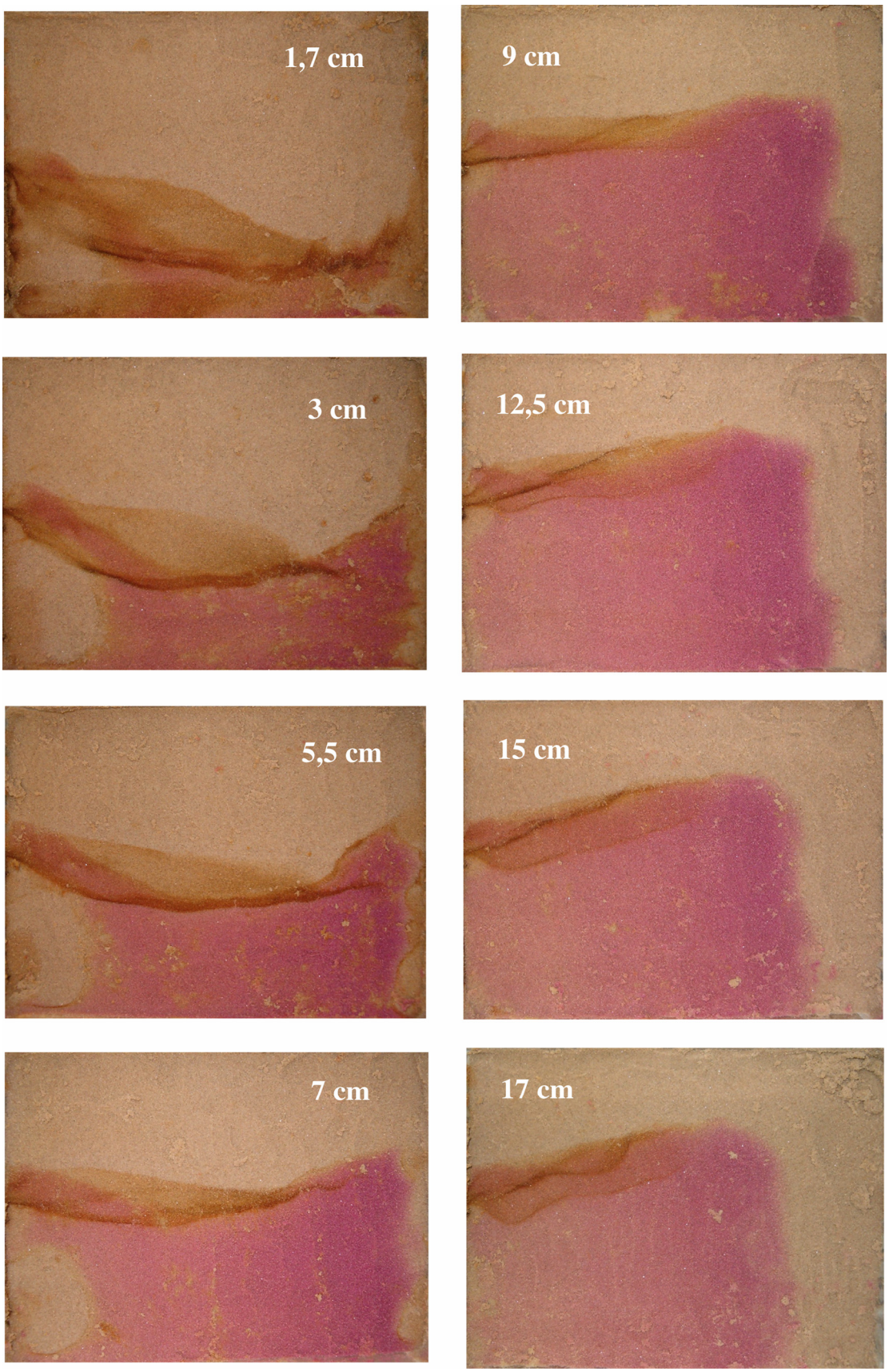


Figure 5.17. Géométrie des fronts à différentes cotes z après arrêt de l'expérience préliminaire $KMnO_4$-$FeCl_2$. *Rose*: $KMnO_4$; *marron*: précipité de $Fe(OH)_3$ (zone de réaction). Le chlorure de fer II est incolore. L'incurvation des fronts résulte du contraste de densité entre le permanganate de potassium et le chlorure de fer II: plus dense, ce dernier a coulé vers le fond de la cuve. Les trois différentes traces brun foncé marquant la zone de réaction correspondent aux modifications du front de réaction engendrées par les trois phases de relance de l'écoulement.

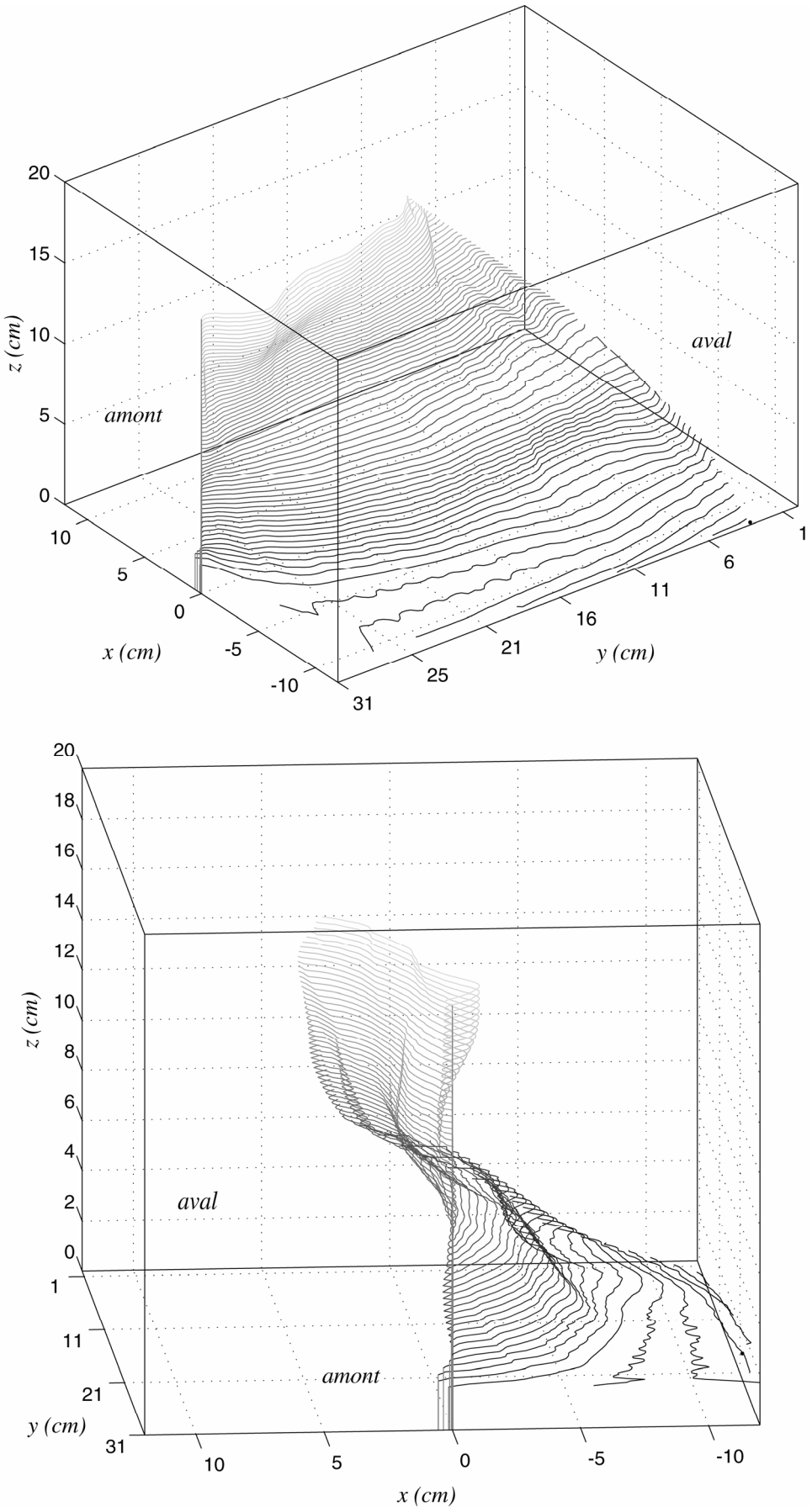


Figure 5.18. Reconstruction de la zone limite entre zone de réaction et $KMnO_4$ pour l'expérience préliminaire $KMnO_4$-$FeCl_2$. L'incurvation des fronts résulte du contraste de densité entre le permanganate de potassium et le chlorure de fer II: plus dense, ce dernier a coulé vers le fond de la cuve.

Après arrêt de l'expérience, nous avons vidé le bac par tranches, afin de mesurer la géométrie du front et d'estimer la largeur de la zone de réaction. Les résultats de cette excavation par tranches horizontales sont présentés sur la figure 5.17. La zone de réaction est clairement identifiable, grâce à la précipitation de rouille. Elle est large de quelques centimètres (z = 12,5, 15 et 17 cm) – la largeur pour les cotes inférieures n'est qu'une largeur apparente, par effet de coupe au travers d'une surface gauche (figure 5.18). On distingue également trois fronts plus foncés à l'intérieur de cette zone, correspondant chacun à un changement imposé du régime hydraulique. La forme tridimensionnelle de la zone de contact entre solution de $KMnO_4$ et zone de réaction a pu été reconstruite (figure 5.18).

5.4.3 – Discussion: modèle d'évolution de la zone de réaction

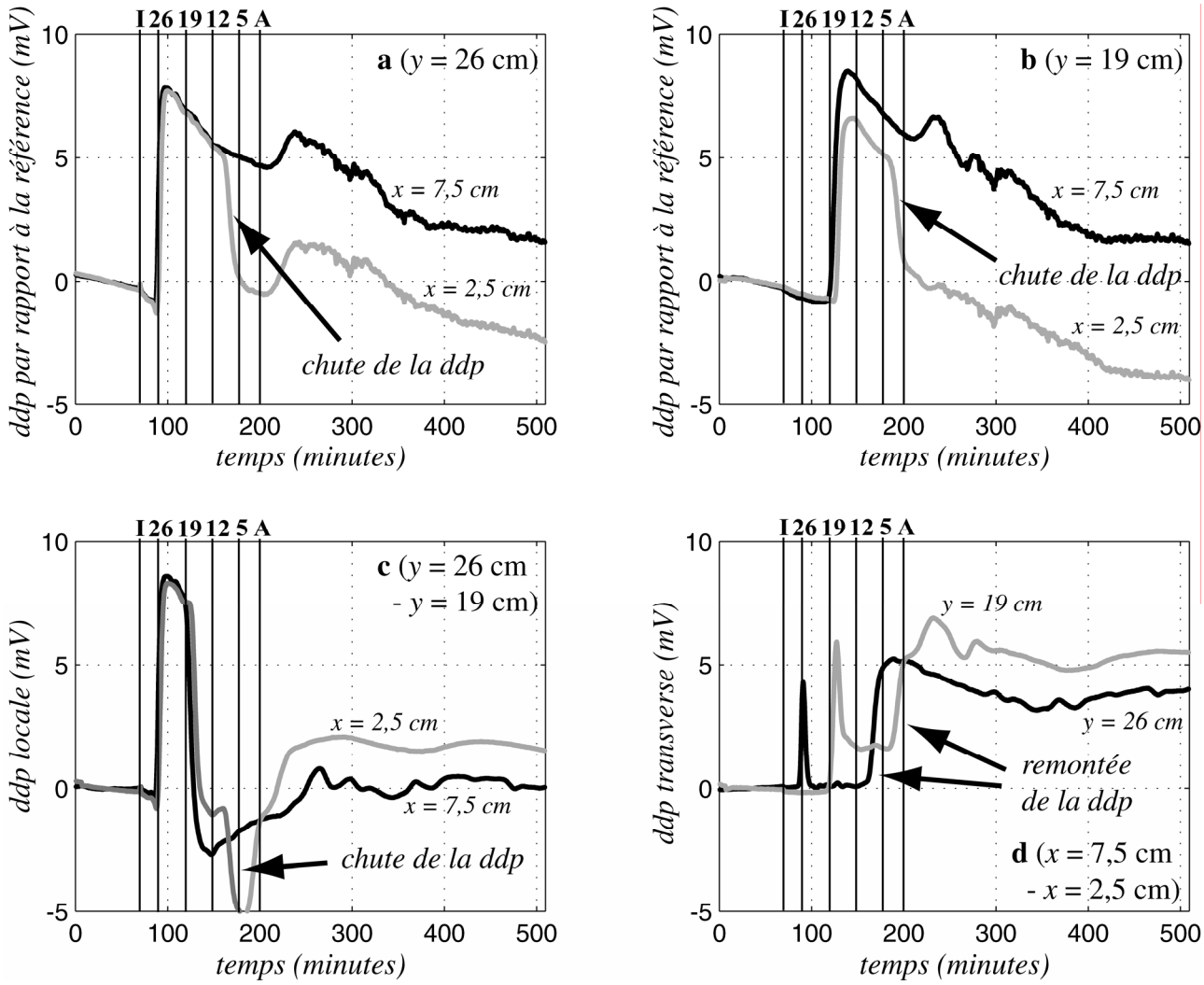


Figure 5.19. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: différences de potentiel dans la zone $x > 0$ et $y \geq 19$ cm. Ddp entre électrodes et référence en y = 26 cm (**a**) et y = 19 cm (**b**) et ddp locales y = 26 cm – y = 19 cm (**c**), dans la solution de $FeCl_2$ (x = 7,5 cm) et à la limite du front de réaction (x = 2,5 cm). **d**: ddp transverses entre solution de $FeCl_2$ pur et zone limite (i.e., x = 7,5 cm – x = 2,5 cm) en y = 26 cm et y = 19 cm.

Compte tenu de la forme compliquée des courbes des différences de potentiel dans la zone de permanganate de potassium, nous nous sommes focalisés sur la zone de chlorure de fer II. Au niveau de la limite entre $FeCl_2$ et zone de mélange, on observe une chute sur les différences de potentiel entre électrodes et référence (figures 5.19.a et 5.19.b), un changement de polarité sur les différences de potentiel locales (figure 5.19.c), et une remontée sur les différences de potentiel transverses (figure 5.19.d).

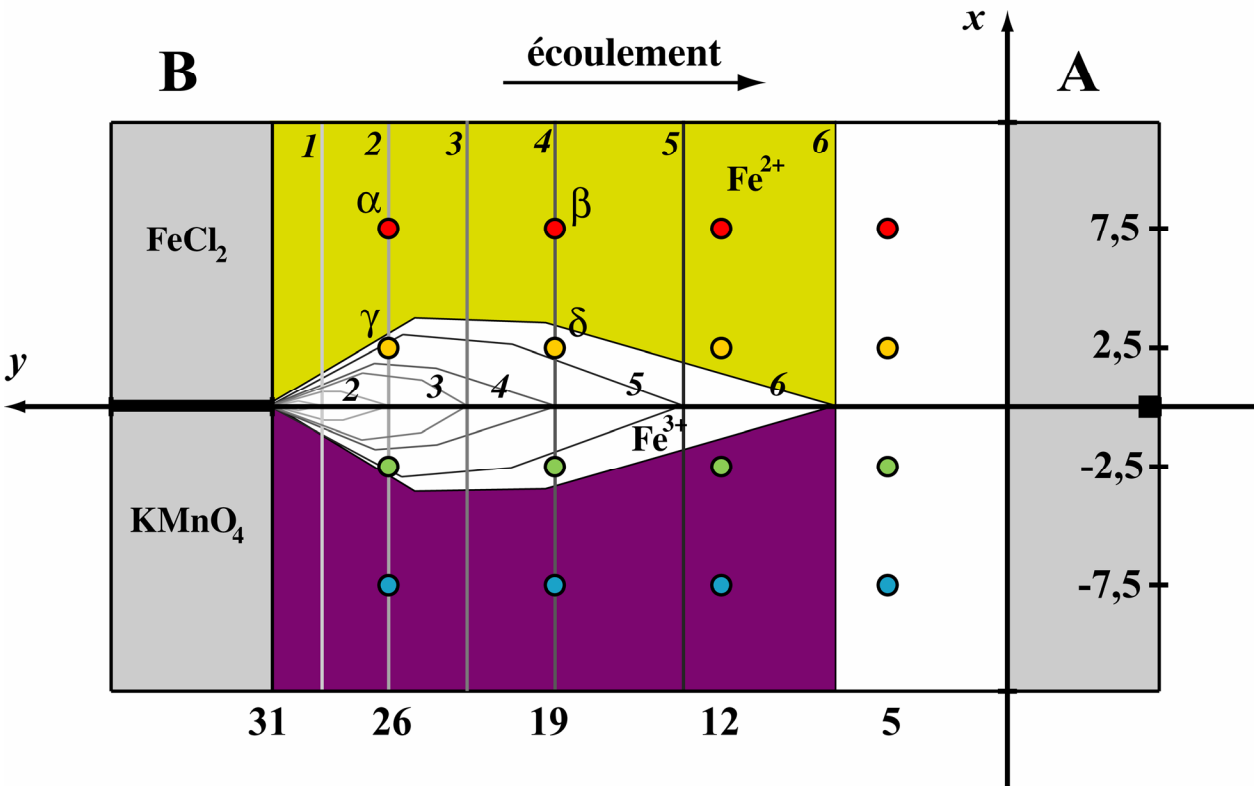


Figure 5.20. Modèle de progression des fronts et de la zone de mélange. *Vert-jaune*: zone de $FeCl_2$ (réduite pour le fer); *violet*: zone de la solution de $KMnO_4$; *blanc*: zone de réaction, oxydée pour le fer. La zone de réaction a une forme de double chevron, dont l'ouverture augmente avec le temps. *Explications dans le texte.*

Il paraît raisonnable de supposer que les différences de comportement entre électrodes à x = 7,5 cm et x = 2,5 cm sont dues aux effets de la zone de mélange. Cette hypothèse implique que le potentiel de la zone de mélange est inférieur au potentiel dans la solution de chlorure de fer (ce que nous avons vérifié dans une expérience supplémentaire décrite un peu plus loin). La zone de mélange n'atteint la première électrode de la ligne x = 2,5 cm qu'à la minute 160 (chute de la différence de potentiel, figure 5.19.a), alors que le front de chlorure de fer a déjà dépassé le plan y = 12 cm. La zone de mélange passe donc par les points (x ; y) = (0;31), (2,5;26) et (0;12), mais sans couvrir le point (2,5;19), le potentiel entre ce point et la référence étant toujours positif (figure 5.12.b). Nous proposons donc un modèle de progression de la zone de mélange en double chevron (figure 5.20): près de l'injection, la largeur de la zone croît avec la distance, puis atteint une largeur

stable, avant de se refermer. Sa longueur est égale à la distance parcourue par le front. Les angles d'ouverture des chevrons et la largeur du domaine central de la zone de réaction augmentent avec le temps, l'ouverture du chevron près des injections étant supérieure à celle du second chevron. Cette forme est cohérente avec les photographies de la figure 5.17. Cette géométrie n'est possible que si le sable dans lequel progresse la zone de mélange subit des modifications de ses propriétés de transport, la géométrie normalement attendue étant celle d'un angle dièdre dont l'ouverture augmente avec le temps. La précipitation d'hydroxyde ferrique est sans doute la cause de cette réduction de perméabilité.

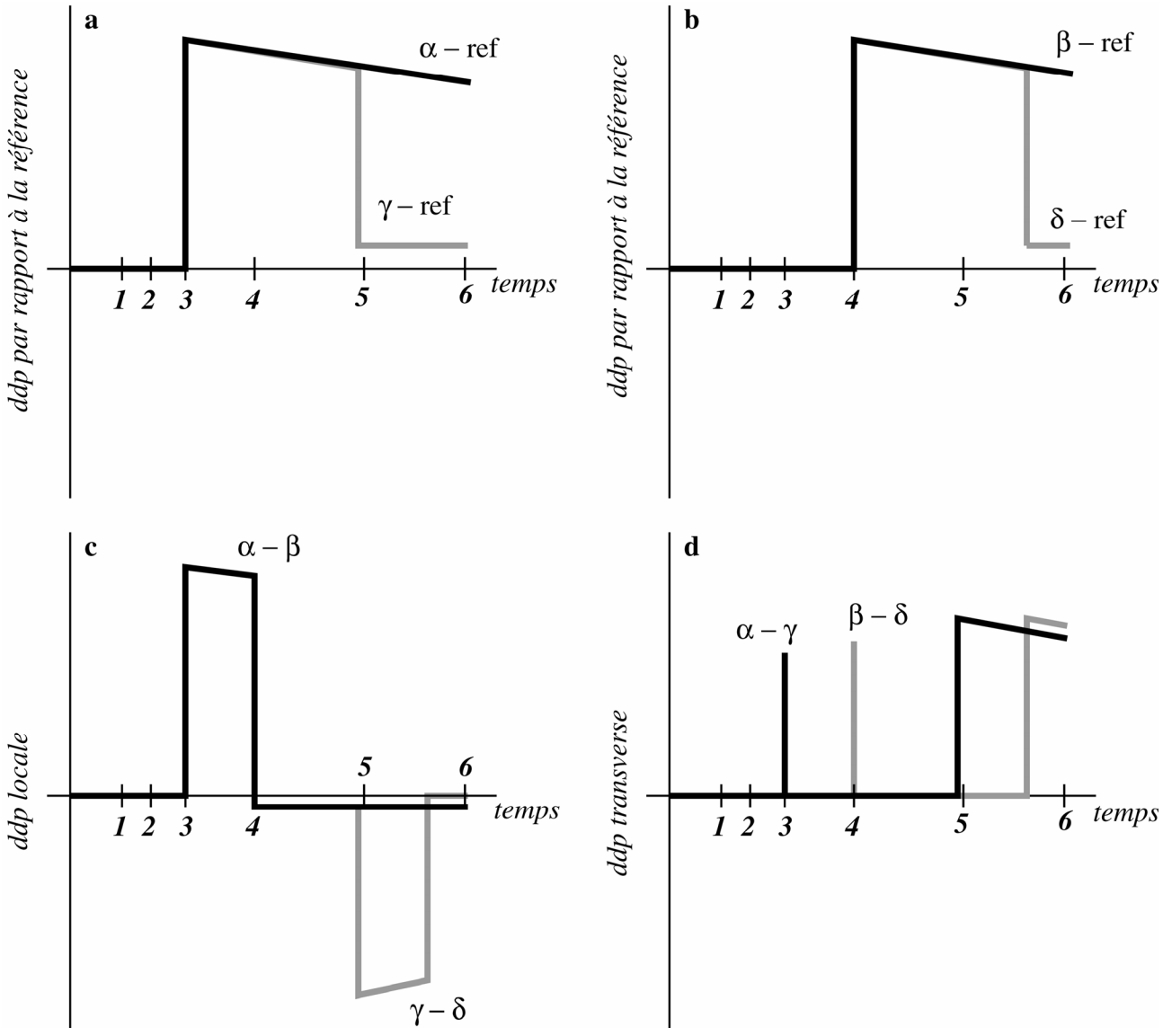


Figure 5.21. Evolution schématique des différences de potentiel sur les électrodes α, β, γ et δ, en fonction du modèle d'évolution des fronts et de la zone de mélange présenté sur la figure 5.20. **a**, **b**: ddp par rapport à le référence, **c**: ddp locales; **d**: ddp transverses. La forme des courbes explique relativement bien les données de la figure 5.19. *Explications dans le texte*.

Réciproquement, admettons cette géométrie et considérons les quatre électrodes $\alpha \cong (7{,}5;26)$

cm, $\beta \cong (7{,}5;19)$ cm, $\gamma \cong (2{,}5;26)$ cm et $\delta \cong (2{,}5;19)$ cm (figure 5.20). Avant le temps ***2***, les électrodes α, β, γ et δ sont dans le fluide primaire. Les différences de potentiel entre ces électrodes, ainsi que celles entre ces électrodes et la référence, sont nulles. Au temps ***2***, le front de $FeCl_2$ atteint α et γ. Comme dans le cas de l'advection, la différence de potentiel entre α (resp. γ) et la référence devient positive. Celle entre α et γ subit un pic très serré, traduisant le léger décalage de l'arrivée du front, puis redevient aussitôt nulle. La différence entre α et β (resp. γ et δ) est identique à celle entre α (resp. γ) et la référence. Au temps ***4***, le front atteint β et δ. La différence de potentiel entre β et δ subit le pic de décalage de l'arrivée du front et redevient nulle. Celle entre β (resp. δ) et la référence devient positive, et, les concentrations en $y = 26$ cm et $y = 19$ cm étant proches, celles entre α et β et γ et δ retournent aux alentours de zéro.

Un peu avant le temps ***5***, la progression transversale de la zone de mélange atteint l'électrode γ. Le potentiel dans la zone oxydée pour le fer (i.e., zone de mélange, Fe^{3+}) étant supposé inférieur au potentiel dans la zone réduite pour le fer (i.e., dans la solution de chlorure de fer II, Fe^{2+}), la différence de potentiel entre γ et la référence chute, de même que celle entre γ et δ; la différence transverse entre α et γ augmente. Les autres différences sont inchangées. Un peu avant le temps ***6***, l'électrode δ est atteinte à son tour: la différence de potentiel entre δ et la référence chute, celle entre γ et δ redevient nulle, et la différence transverse entre β et δ augmente, les autres différences ne bougeant pas. Cet état se maintient ensuite (jusqu'à ce que le gradient de concentration en chlorure de fer soit redevenu faible), le front n'atteignant jamais les électrodes α et β. Les évolutions schématiques des différences de potentiel correspondant à ce modèle (figure 5.21) expliquent bien les observations (figure 5.19) dans la solution de chlorure de sodium, le schéma se répétant pour les électrodes restantes.

Pour vérifier l'hypothèse faite sur les potentiels, nous avons mesuré la différence de potentiel entre une solution de chlorure de fer et une solution de permanganate de potassium, séparées par un filtre de papier épais qui permet d'établir un contact liquide et de retarder l'interdiffusion et la réaction. Cette différence est d'environ 12 mV pour une concentration de $1{,}28.10^{-2}$ mol.L^{-1} en $FeCl_2$ et de $2{,}8.10^{-3}$ mol.L^{-1} en $KMnO_4$, et d'environ 4 mV pour des concentrations dix fois plus faibles. Du chlorure de fer a ensuite été ajouté dans la solution de permanganate afin de mesurer la différence de potentiel entre le chlorure de fer et les produits de réaction: cet ajout ne diminue le potentiel que d'un demi-volt. La zone de mélange a donc bien un potentiel inférieur de quelques volts au potentiel de la solution de $FeCl_2$. Remarquez que dans la cuve, l'infériorité du potentiel dans la zone de mélange peut aussi résulter d'un changement du coefficient de couplage de jonction et du couplage électrocinétique, dû aux variations locales de composition chimique de la solution multi-ionique. Une modélisation plus complète nécessiterait le calcul des distributions de la

concentration des différentes espèces, de la distribution de potentiel redox associée et des coefficients de couplage de jonction et électrocinétique, ce dernier nécessitant d'établir la physique de la double couche pour les espèces considérées (i.e., Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, MnO_4^-, $Fe(OH)_3$, ainsi que les ions secondaires Na^+ et Cl^-).

Il faut enfin noter qu'en l'absence de mesures du potentiel redox, nous n'avons pas pu établir une corrélation directe entre potentiel redox et potentiel électrique spontané, ou entre les chutes de différence de potentiel observées et la réaction d'oxydoréduction elle-même.

* * *

5.5 – RESUME

Les expériences entre acide et base (acide chlorhydrique et hydroxyde de sodium) produisent une réponse similaire à l'advection dans la zone acide, et un signal beaucoup plus faible dans la zone basique. Ces résultats s'expliquent sans doute par les variations du coefficient de couplage électrocinétique en fonction du pH. La forme des courbes permet de détecter la position du front acide et l'influence de la zone de mélange. Les expériences entre oxydant et réducteur (permanganate de potassium et chlorure de fer II) donnent une réponse advective dans la zone de chlorure de fer II non réagi, et un signal assez complexe dans la zone de permanganate de potassium. L'étude de la forme des courbes dans la zone liée au fer a permis de localiser la zone de réaction et d'en proposer un modèle d'évolution.

* * *

REFERENCES LIEES AU CHAPITRE 5

BOLT G. H., 1957. Determination of the charge density of silica sols. *Journal of Physical Chemistry*, 61 (9), 1166-1169.

CHARLOT G., 1997. Les réactions chimiques en solution aqueuse. L'analyse quantitative minérale. Septième édition. Masson et C^{ie}, Paris.

ISHIDO T. et MIZUTANI H., 1981. Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research*, 86 (B3), 1763-1775.

SAHAI N. et SVERJENSKY D. A., 1997. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826.

SVERJENSKY D. A. et SAHAI N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20), 3773-3797.

VOGELSBERGER W., LOBBUS M., SONNEFELD J. et SEIDEL A., 1999. The influence of ionic strength on the dissolution process of silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, 311-319.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les résultats des expériences de diffusion, de transport advectif et de réactions chimiques (acide-base et oxydation-réduction) en transport constituent la partie novatrice de ce travail. Les expériences menées sur le dispositif de laboratoire montrent en effet la potentialité de la méthode du potentiel spontané pour suivre la progression de fronts de concentration électrolytique. A l'échelle de la cuve, la réponse électrique à ces phénomènes est comprise entre cinq et vingt millivolts environ, pour des différentiels de concentration se situant aux alentours de trois ordres de grandeurs. La forme des courbes permet en outre de discriminer le phénomène source. Ainsi, le signal mesuré entre une électrode de référence (dans le réservoir d'injection) et une électrode de mesure (dans le milieu poreux) présente une amplitude décroissante et un étalement temporel croissant avec la distance à l'injection pour la diffusion pure; une brusque décroissance lors de l'injection, suivie d'une brusque remontée lors du passage du front à l'électrode de mesure pour le transport advectif. L'étude des courbes d'advection permet en outre de déterminer la vitesse du fluide, et, partant, la perméabilité du milieu. Lorsque deux fluides en transport se mélangent ou réagissent, la comparaison des courbes de potentiel spontané dans les différentes zones permet de déterminer l'extension des fronts et la forme de la zone de mélange ou de réaction, ainsi que son évolution temporelle.

Les modélisations permettent d'affirmer que la réponse électrique à la diffusion n'est principalement due qu'au potentiel de jonction de fluide (i.e., la compensation du différentiel de charge électrique généré par le différentiel de mobilité ionique entre anions et cations), et que la réponse à l'advection est la somme du potentiel de jonction de fluide et de la variation du couplage électrocinétique résultant des modifications locales du coefficient de couplage – que ce soit en fonction de la conductivité du fluide (advection de sels) ou du pH (advection d'acide).

Il est à noter également que, concernant les expériences au chlorure de potassium, des phénomènes de piégeage semblent survenir dans le milieu, issus probablement d'une interaction avec les micas présents dans le sable.

En second lieu, les expériences d'électrocinétisme ont permis de vérifier les propriétés bien connues de proportionnalité entre la différence de potentiel électrique mesurée et le différentiel de charge hydraulique appliqué, et de raison inverse entre la concentration en sel et l'intensité du signal. La valeur moyenne des coefficients de couplage locaux apparents est cohérente avec les mesures expérimentales de la littérature, et avec le modèle théorique de Revil et Glover. Cependant, une relative dispersion autour de cette moyenne a été observée, ainsi que l'existence de couplage

locaux apparents positifs. Les simulations sur réseau effectuées laissent à penser que ces fluctuations résultent probablement de l'hétérogénéité du milieu. Cette hétérogénéité est à la fois structurelle – tassement différencié du sable – et chimique – action de la phase mineure constituée de micas. De plus, la mise en évidence d'un front d'onde en réponse à de brusques changements de pression suggère un comportement non-linéaire, la perméabilité dépendant alors de la pression. Cette non-linéarité, combinée au fait que les mesures sont effectuées à l'intérieur des sources, amplifie sans doute les effets des hétérogénéités.

Enfin, il faut également souligner que les électrodes impolarisables au cuivre – sulfate de cuivre que nous avons conçues et développées ont donné satisfaction, notamment quant à leur stabilité et leur niveau de bruit, inférieur à 0,1 mV. De part leur taille réduite, elles sont particulièrement adaptées aux expériences de laboratoire en cuves, malgré leur très grande fragilité. Certaines améliorations sont néanmoins souhaitables, notamment pour faciliter leur maintenance.

*

Les modèles développés ici, globalement satisfaisants pour une première approche, nécessiteraient certains raffinements. Par exemple, un modèle bidimensionnel plus complet reste à écrire afin de vérifier que l'écoulement gravitaire suffit à expliquer les différences de comportement observées aux trois profondeurs lors de l'expérience de diffusion – ce modèle devant inclure les échanges entre le milieu poreux et le réservoir amont, ainsi que la composante électrocinétique. Concernant l'advection – notamment de chlorure de potassium – un modèle plus complet intégrant les effets des micas reste à élaborer, intégrant aux équations un terme de sorption des ions potassium. Enfin, nous n'avons pas, à ce jour, produit de modèle quantitatif pour les réactions en transport.

Expérimentalement, une grande quantité de manipulations complémentaires restent, bien évidemment, à mener – au gré de l'imagination. Par exemple, réitérer les mesures en éliminant du sable les micas résiduels (ou en utilisant des matériaux synthétiques comme les billes de verre) permettrait de quantifier l'influence de cette phase mineure sur le signal. D'autre part, il serait tout à fait intéressant de procéder à de nouvelles expériences pour étudier de façon plus approfondie le front d'onde de réponse aux changements brusques de pression. Enfin, l'applicabilité des résultats à l'échelle du terrain nécessiterait, entre autres, d'effectuer des expériences en plaçant les électrodes de mesure en dehors des sources, c'est-à-dire à la surface du sable – ce qui imposerait de modifier le dispositif expérimental.

La question du suivi des fronts salins se pose à l'échelle du terrain: il a été évoqué plus haut le suivi du front de potasse s'écoulant dans l'aquifère de la plaine d'Alsace, de Mulhouse vers Strasbourg; la surveillance du stockage d'eau douce en nappe salée; la détection des biseaux d'eau de mer dans les aquifères côtiers; ou encore le suivi des circulations géothermiques. De nouvelles expériences contrôlées, cette fois sur le terrain, nous paraissent aujourd'hui nécessaires pour étudier la mesurabilité du signal en conditions naturelles. L'instrumentation et le suivi d'un site-test, où des injections ou pompages de polluants pourront être effectués, constitueraient, à notre humble avis, un pas méthodologique décisif.

ANNEXE I
EQUATION DE HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI DANS UN CAPILLAIRE

Dans cette annexe sont données les grandes lignes de la démonstration de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski pour l'écoulement dans un capillaire. On suppose que le rayon du capillaire est grand devant la longueur de Debye (c'est-à-dire devant l'épaisseur de la couche diffuse).

Soit donc un capillaire cylindrique de rayon R et de longueur L dans lequel se trouve un électrolyte binaire monovalent. On se place en coordonnées cylindriques, z dénotant la coordonnée axiale et r la distance à l'axe. Un différentiel de pression hydraulique est appliqué entre les deux extrémités du tube, ce qui génère un écoulement de fluide orienté selon z. Le profil de vitesse (notée **u**) est newtonien, maximal au centre et nul sur le plan de glissement, situé à une distance a de l'axe (i.e, si s est l'épaisseur de la couche de Stern, $R = a + s$).

Courant d'advection, courant de conduction

Le courant d'advection $\mathbf{j}_a$ (orienté selon z) à travers la section du capillaire, engendré par l'entraînement des cations en excès dans la couche diffuse, s'écrit:

$$j_a = 2.\pi.\int_0^a r.\rho(r).u(r).dr \qquad (1)$$

où ρ est la densité volumique de charge. Le courant de conduction $\mathbf{j}_c$ (orienté selon z) à travers la section du capillaire est donné par la loi d'Ohm:

$$j_c = 2.\pi.a.\sigma_f.E \qquad (2)$$

où σ_f est la conductivité du fluide, supposée uniforme, et **E** est le champ électrique régnant, orienté selon z. Le courant électrique total **j** est égal à $\mathbf{j}_a + \mathbf{j}_c$.

Densité volumique de charge

Dans le cas d'un électrolyte binaire monovalent de concentration C^f, l'expression de la densité volumique de charge est donnée par:

$$\rho(r) = -\frac{2.\mathrm{e}.C^f}{\mathrm{A}}.\sinh\left(\frac{\mathrm{A.e}}{\mathrm{R}.T}.\phi(r)\right)$$

où R est la constante des gaz parfaits, A la constante d'Avogadro, e la charge élémentaire, T la température, et ϕ le potentiel électrique. En appliquant l'approximation de Debye-Hückel, à savoir ϕ

$<< \mathrm{R}.T.\mathrm{A}^{-1}.\mathrm{e}^{-1}$ (i.e., $\phi << 25$ mV), l'expression se linéarise en:

$$\rho(r) = -\frac{2.\mathrm{e}^2.C^f}{\mathrm{R}.T}.\phi(r) \qquad (3)$$

Equation de Poisson-Boltzmann (équation du potentiel)

L'équation du potentiel électrique se déduit de l'équation de Poisson $\Delta\phi = -\rho / \varepsilon$, où ε est la permittivité diélectrique du fluide, supposée uniforme. Compte tenu de (3), il vient:

$$\frac{1}{r}.\frac{d}{dr}\left(r.\frac{d\phi}{dr}\right) = \frac{\phi}{\chi^2} \qquad (4)$$

où le paramètre χ, appelé longueur de Debye, est donné par:

$$\chi = \sqrt{\frac{\mathrm{R}.T.\varepsilon}{2.\mathrm{e}^2.C^f}}$$

La résolution de l'équation (4), en tenant compte de la condition aux limites $\phi(a) = \zeta$ et de l'annulation de $\partial_r\phi$ sur l'axe, permet d'écrire le potentiel sous la forme (Rice et Whitehead, 1965):

$$\phi(r) = \zeta.\frac{\mathrm{I}_0(r/\chi)}{\mathrm{I}_0(a/\chi)} \qquad (5)$$

Vitesse du fluide

L'équation du mouvement s'écrit:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r}.\frac{du}{dr} = \frac{1}{\eta}.\frac{dP}{dz} - \frac{\rho}{\eta}.E \qquad (6)$$

où P est la pression appliquée (selon z). Compte tenu de la condition aux limites $u(a) = 0$ et de l'annulation de $\partial_r u$ sur l'axe, la résolution de (6) donne (Rice et Whitehead, 1965):

$$u = -\frac{1}{4.\eta}.\frac{dP}{dz}.\left(a^2 - r^2\right) - \frac{\varepsilon.\zeta}{\eta}.E.\left(1 - \frac{\mathrm{I}_0(r/\chi)}{\mathrm{I}_0(a/\chi)}\right) \qquad (7)$$

Le premier terme correspond à la loi de Poiseuille, et le second à l'effet électrocinétique.

Relation entre gradient hydraulique et gradient électrique

L'intégration de l'équation (1) en utilisant (3), (5) et (7) donne (Rice et Whitehead, 1965):

$$j_a = \frac{\varepsilon.\zeta.\pi.a^2}{\eta}.\frac{dP}{dz}.\left[1 - \frac{2.\mathrm{I}_1(a/\chi)}{a/\chi.\mathrm{I}_0(a/\chi)}\right] - \frac{\varepsilon^2.\zeta^2.\pi.a^2}{\eta.\chi^2}.E.\left[1 - \frac{2.\mathrm{I}_1(a/\chi)}{a/\chi.\mathrm{I}_0(a/\chi)} - \frac{\mathrm{I}_1^{\,2}(a/\chi)}{\mathrm{I}_0^{\,2}(a/\chi)}\right] \qquad (8)$$

Le courant électrique total (somme de (2) et (8)) peut donc s'écrire:

$$j = \frac{\varepsilon.\zeta.\pi.a^2}{\eta}.\frac{dP}{dz}.\left[1 - \frac{2.\mathrm{I}_1(a/\chi)}{a/\chi.\mathrm{I}_0(a/\chi)}\right] + \pi.a^2.\sigma_f.E.\left(1 - \frac{\varepsilon^2.\zeta^2}{\eta.\chi^2.\sigma_f}.\left[1 - \frac{2.\mathrm{I}_1(a/\chi)}{a/\chi.\mathrm{I}_0(a/\chi)} - \frac{\mathrm{I}_1^{\,2}(a/\chi)}{\mathrm{I}_0^{\,2}(a/\chi)}\right]\right)$$

La compensation des courants se traduit par **j** = **0**, soit:

$$E = -\frac{\varepsilon.\zeta}{\eta.\sigma_f}.f.\frac{dP}{dz}$$

où:

$$f = \left(1 - \frac{2.\mathrm{I}_1(a/\chi)}{a/\chi.\mathrm{I}_0(a/\chi)}\right).\left(1 - \frac{\varepsilon^2.\zeta^2}{\eta.\chi^2.\sigma_f}.\left[1 - \frac{2.\mathrm{I}_1(a/\chi)}{a/\chi.\mathrm{I}_0(a/\chi)} - \frac{\mathrm{I}_1{}^2(a/\chi)}{\mathrm{I}_0{}^2(a/\chi)}\right]\right)^{-1}$$

La fonction *f* tend vers 1 lorsque le rapport a / χ devient grand (plus ou moins rapidement selon que le terme $\varepsilon^2.\zeta^2.(\eta.\chi^2.\sigma_f)^{-1}$ est petit ou grand; Rice et Whitehead, 1965). Donc, lorsque la longueur de Debye est petite devant le rayon du capillaire, on retrouve l'équation de Helmholtz-Smoluchowski, liant le différentiel de potentiel électrique aux bornes du capillaire au différentiel de pression hydraulique appliqué:

$$\Delta V = \frac{\varepsilon.\zeta}{\eta.\sigma_f}.\Delta P$$

* * *

REFERENCES

RICE C. L. et WHITEHEAD R., 1965. Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary. *Journal of Physical Chemistry*, 69 (11), 4017-4024.

ANNEXE II
DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'AHMAD (1964)

En 1964, Ahmad a publié des résultats électrocinétiques obtenus à partir d'expérimentations en cuves et sur échantillons. Son objectif était de mesurer le potentiel électrocinétique en fonction de la différence de hauteur piézométrique pour différentes concentrations de chlorure de sodium, afin de prédire la magnitude du potentiel généré par les puits de pompage. De tous les travaux sur cuves publiés à ce jour, son travail est celui dont le mode opératoire se rapproche le plus du nôtre. Nous rappelons donc ici, pour mémoire, son dispositif expérimental et ses principales conclusions.

Ecoulement unidirectionnel non-confiné

La figure A-II.1 montre le dispositif utilisé. Une cuve de 30,5 cm de longueur, 7,5 cm de largeur et 8,8 cm de hauteur est divisée en trois parties de 3, 25 et 2,5 cm dans le sens de la longueur, constituant respectivement le réservoir amont ("inlet chamber"), le sable proprement dit ("sand") et le réservoir aval ("outlet chamber") et séparées par des écrans en tissu ("screens"). Un trop-plein permet de stabiliser le niveau de l'amont, le niveau aval étant réglé par un siphon. Un ensemble de piézomètres équipe le bord de la cuve (figure A-II.1.b). Le système entier est placé dans une cage de Faraday pour éviter les perturbations électriques externes.

Le sable utilisé est un sable siliceux de St-Peter contenant moins de 1 % de magnétite, pyrite et espèces mineures. Sa granulométrie est comprise entre 590 et 840 microns. La perméabilité mesurée sur un perméamètre est de 333 D.

Les mesures sont effectuées avec deux électrodes Ag / AgCl, de 4 mm de diamètre, placées dans l'axe longitudinal de la cuve et près des écrans (figure A-II.1). Leur dérive maximale est de 1 mV sur 20 jours. Les potentiels électriques sont lus sur un voltmètre à haute impédance (3,3 MΩ par mV). Après atteinte de l'équilibre chimique entre l'eau et le sable, et avant tout écoulement, la différence de potentiel initiale V_i est mesurée. Après atteinte du régime d'écoulement permanent, la lecture de la différence de potentiel V_m est effectuée. L'écoulement est stoppé, et la différence de potentiel finale V_f est lue une fois que le niveau aval a retrouvé sa valeur initiale. La mesure n'est acceptée que si V_f est égale à V_i.

Ahmad obtient la proportionnalité entre différence de potentiel et différentiel de charge hydraulique pour de l'eau distillée à 0,37 $mS.m^{-1}$ (6 points de mesure, différence hydraulique minimale de 1,6 cm et maximale de 6 cm), le coefficient de couplage étant de 3,68 $mV.cm^{-1}$. Pour chaque solution de NaCl utilisée, Ahmad n'effectue qu'une seule mesure, à 5 cm de différentiel

hydraulique, de laquelle il déduit un coefficient de couplage: 1,99 mV.cm^{-1} à 0,8 mS.m^{-1}, 1,45 mV.cm^{-1} à 1,5 mS.m^{-1} et 0,38 mS.m^{-1} à 41,7 mS.m^{-1}. De ces quatre valeurs, il déduit la loi en conductivité $L^* = 1{,}076 \log\sigma_f + 1{,}435$.

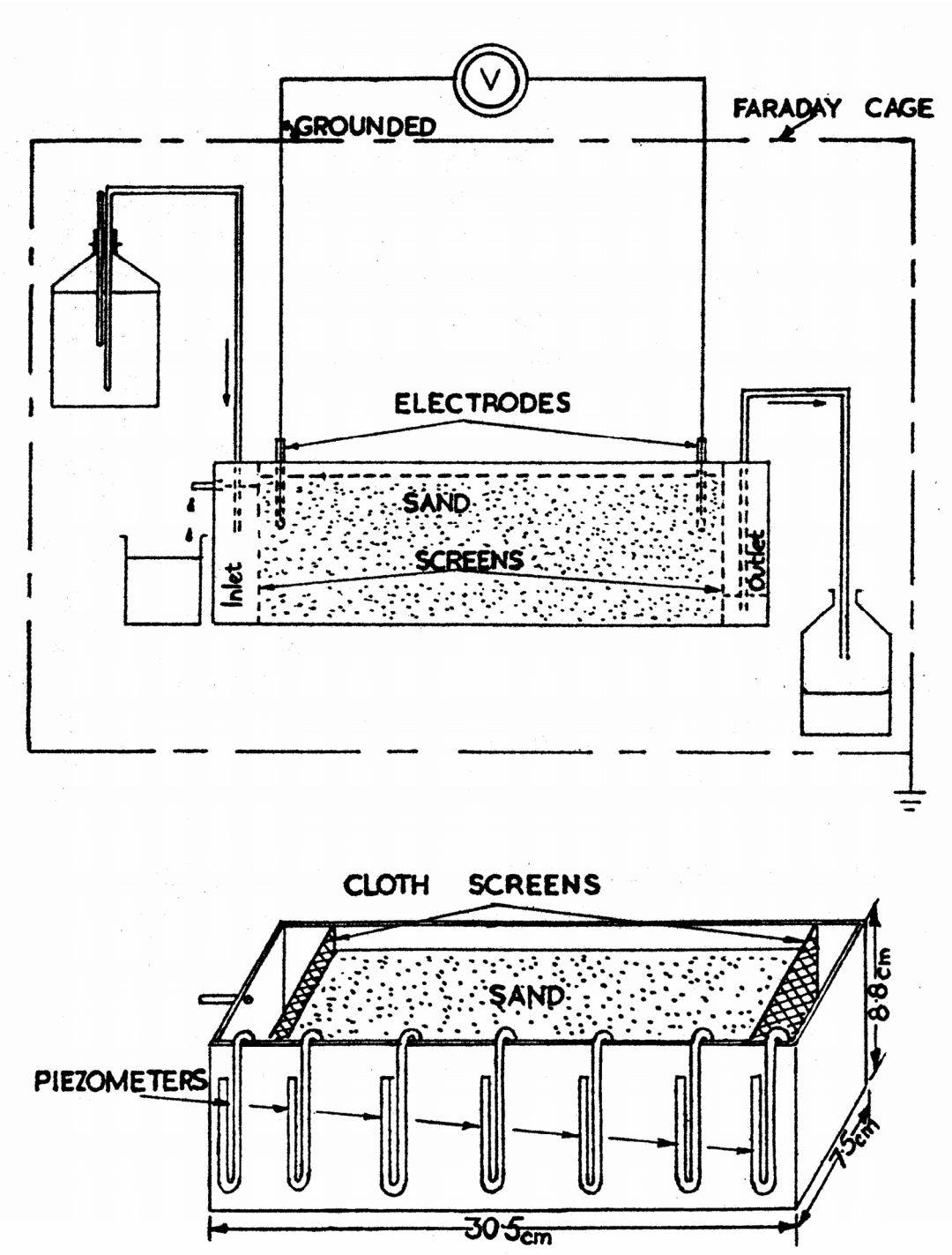


Figure A-II.1. Dispositif expérimental d'Ahmad (1964). Une cuve de 30,5 cm de long, 7,5 cm de large et 8,8 cm de haut est divisée en trois parties de 3, 25 et 2,5 cm. Le sable est contenu dans la partie centrale, et est séparé des réservoirs amont ("inlet chamber") et aval ("outlet chamber") par des écrans en tissu ("screens"). Un trop-plein permet de stabiliser le niveau amont, le niveau aval étant réglé par un siphon. Pour mesurer la charge hydraulique locale, un ensemble de piézomètres est placé sur le bord de la cuve. Le système est placé dans une cage de Faraday afin d'éviter les perturbations électriques externes.

Ecoulement radial

Ahmad a également effectué des mesures sur un secteur radial d'ouverture 60°, de rayon 46 cm et de hauteur 43 cm, avec un puits d'injection sur toute la hauteur à l'axe d'origine. Des piézomètres sur les bords droits du secteur permettent de mesurer la hauteur d'eau. La première électrode est disposée près du puits d'injection à 22,9 cm de profondeur, la seconde près du bord circulaire à 3 cm de profondeur. La hauteur d'eau étant maintenue constante sur la limite circulaire du secteur, le différentiel de charge hydraulique est obtenu en pompant à différents débits. Pour la solution de NaCl (41,7 $mS.m^{-1}$) et le sable (St-Peter à 590–840 µm) utilisés, une relation linéaire de pente 0,0394 $mV.cm^{-1}$ est observée entre la différence de potentiel et le différentiel de hauteur piézométrique mesurés entre les électrodes (i.e., 2,54, 10,16, 15,24 et 20,32 cm).

Afin de simuler les conditions naturelles de prospection, une couche de kaolinite et d'illite de 7 cm d'épaisseur a été rajoutée sur le secteur, les électrodes étant disposées dans cette couche. Le couplage est alors réduit à 0,013 $mV.cm^{-1}$.

* * *

REFERENCES

AHMAD M. U., 1964. A laboratory study of streaming potentials. *Geophysical Prospecting*, 12, 49-64.

ANNEXE III
RESOLUTION DE LA CONCENTRATION, ADVECTION 1D

On considère la cuve en disposition de Darcy, pour un débit d'écoulement Q. La vitesse du fluide est notée u. Le fluide primaire est à concentration C_0. A l'instant 0, la concentration du réservoir amont $C_{am}(t)$ est portée à C_{max} par ajout d'un volume d'électrolyte saturé très petit devant le volume du réservoir amont. On cherche la loi $C_{am}(t)$, les profils de concentration dans la partie centrale de la cuve $C(y,t)$, et la concentration dans le réservoir aval $C_{av}(t)$.

Concentration dans le réservoir amont

Dans le réservoir amont, après l'injection, la variation du nombre de moles dN pendant l'intervalle de temps infinitésimal dt est donnée par:

$$dN = C_0.Q.dt - C_{am}(t).Q.dt$$

La concentration amont obéit donc à l'équation différentielle:

$$\frac{\partial C_{am}(t)}{\partial t} + \frac{Q}{V_{am}}.C_{am}(t). = \frac{Q}{V_{am}}.C_0$$

où V_{am} est le volume du réservoir amont. La condition initiale est $C_{am}(0) = C_{max}$. La solution de cette équation est triviale et donnée par:

$$C_{am}(t) = C_0 + (C_{max} - C_0).\exp\left(-\frac{Q}{V_{am}}.t\right) \quad (1)$$

Résolution du transport

La concentration dans la partie centrale de la cuve obéit à l'équation du transport:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - u.\frac{\partial C}{\partial y} \quad (2)$$

où D est le coefficient de dispersion. La transformée de Laplace appliquée à (2) donne:

$$p.\Gamma - \lim_{t\to 0} C = D.\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial y^2} - u.\frac{\partial \Gamma}{\partial y} \quad (3)$$

où $\Gamma(y,p)$ est la transformée de $C(y,t)$. La condition initiale $C(y,0) = C_0$ introduite dans (3) aboutit à l'équation différentielle:

$$D.\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial y^2} - u.\frac{\partial \Gamma}{\partial y} - p.\Gamma = -C_0$$

La solution homogène s'écrit:

$$\Gamma_H = c_1.\exp\left(\frac{u-\sqrt{u^2+4.D.p}}{2.D}.y\right)+c_2.\exp\left(\frac{u+\sqrt{u^2+4.D.p}}{2.D}.y\right)$$

La solution étant bornée, la constante c_2 est nulle. D'autre part, la solution particulière est:

$$\Gamma_P = \frac{C_0}{p}$$

D'où l'on infère:

$$\Gamma = \frac{C_0}{p}+c_1.\exp\left(\frac{u-\sqrt{u^2+4.D.p}}{2.D}.y\right) \qquad (4)$$

Notant $\Delta C = C_{max} - C_0$ et $\alpha = Q.V_{am}$, la transformée de Laplace de la condition initiale en $y = 0$ (équation (1)) s'écrit:

$$\Gamma(0,p) = \frac{C_0}{p}+\frac{\Delta C}{p+\alpha} \qquad (5)$$

En comparant (4) et (5) à l'origine, il vient finalement:

$$\Gamma = \frac{C_0}{p}+\frac{\Delta C}{p+\alpha}.\exp\left(\frac{u-\sqrt{u^2+4.D.p}}{2.D}.y\right) \qquad (6)$$

L'inversion de (6) s'écrit:

$$C(y,t) = C_0 + \Delta C.\exp\left(\frac{u.y}{2.D}\right).\mathrm{TL}^{-1}\left[\Sigma(y,p)\right]_{y,t}$$

avec:

$$\Sigma(y,p) = \frac{1}{p+\alpha}.\exp\left(\frac{-\sqrt{u^2+4.D.p}}{2.D}.y\right)$$

Posant:

$$\begin{cases} \beta = \dfrac{u^2.y^2}{4.D^2} \\ \gamma = \dfrac{y^2.\alpha}{D}-\beta \\ p' = \dfrac{y^2}{D}.p+\beta \end{cases} \qquad (7)$$

il vient:

$$\Sigma(y,p) = \frac{y^2}{D}.\frac{1}{p'+\gamma}.\exp\left(-\sqrt{p'}\right) = \frac{y^2}{D}.\Sigma'(y,p') \qquad (8)$$

La transformée de Laplace inverse de Σ' est donnée par:

$$C'(y,t') = \frac{1}{2}.\int_0^{t'}\frac{1}{\sqrt{\pi}.\tau^{3/2}}.\exp\left(\frac{-1}{4.\tau}-\gamma.(t'-\tau)\right).d\tau \qquad (9)$$

La transformation inverse de (8), compte tenu de l'expression (9) et des changements de variables (7), s'écrit:

$$C(y,t) = C_0 + \frac{\Delta C}{2.\sqrt{\pi}}.\exp\left(-\frac{u.y}{2.D} - \alpha.t\right).\int_0^{\frac{D.t}{y^2}} \tau^{-3/2}.\exp\left(\frac{-1}{4.\tau}\right).\exp\left(\frac{y^2}{D}.\left(\alpha - \frac{u^2}{4.D}\right).\tau\right).d\tau \qquad (10)$$

Le changement de variable en 1 / τ permet l'intégration de (10) en faisant apparaître les fonctions d'erreur, ce qui aboutit finalement à:

$$C(y,t) = C_0 + \frac{\Delta C}{2}.\exp\left(\frac{u.y}{2.D} - \alpha.t\right).\left(\exp\left(\frac{y.\sqrt{u^2 - 4.\alpha.D}}{2.D}\right).\operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2.\sqrt{D.t}} + \frac{1}{2}.\sqrt{\frac{u^2}{D} - 4.\alpha}.\sqrt{t}\right)\right.$$
$$\left. + \exp\left(-\frac{y.\sqrt{u^2 - 4.\alpha.D}}{2.D}\right).\operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2.\sqrt{D.t}} - \frac{1}{2}.\sqrt{\frac{u^2}{D} - 4.\alpha}.\sqrt{t}\right)\right) \qquad (11)$$

Concentration dans le réservoir aval

Dans le réservoir aval, la variation du nombre de moles *dN* pendant l'intervalle de temps infinitésimal *dt* est donnée par:

$$dN = C(Y,t).Q.dt - C_{av}(t).Q.dt$$

La concentration amont obéit donc à l'équation différentielle:

$$\frac{\partial C_{av}(t)}{\partial t} + \frac{Q}{V_{av}}.C_{av}(t). = \frac{Q}{V_{av}}.C(Y,t) \qquad (12)$$

où V_{av} est le volume du réservoir aval. La condition initiale est $C_{av}(0) = C_0$. Compte tenu de l'expression de $C(Y,t)$, Y étant la longueur de la partie centrale de la cuve, nous n'avons pas résolu analytiquement cette équation, mais de façon discrète. La discrétisation en différences finies d'ordre 2 en temps de (12) donne:

$$\frac{C_{av}(t+\Delta t) - C_{av}(t)}{\Delta t} + \frac{Q}{V_{av}}.\frac{C_{av}(t) + C_{av}(t+\Delta t)}{2}. = \frac{Q}{V_{av}}.\frac{C(Y,t) + C(Y,t+\Delta t)}{2}$$

soit:

$$C_{av}(t+\Delta t) = \frac{2.V_{av} - Q.\Delta t}{2.V_{av} + Q.\Delta t}.C_{av}(t) + \frac{Q.\Delta t}{2.V_{av} + Q.\Delta t}.\left(C(Y,t) + C(Y,t+\Delta t)\right) \qquad (13)$$

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

ACKERER Ph., YOUNES A. et MOSE R., 1999. Modeling variable density flow and solute transport in porous medium: 1. Numerical model and verification. *Transport in Porous Media*, 35, 345-373.

ACKERER Ph, YOUNES A. et MANCIP M., 2004. A new coupling algorithm for density-driven flow in porous media. *Geophysical Research Letters*, 31 (12), L12506, doi: 10.1029/2004GL019496.

ADLER P. M., THOVERT J.-F., JACQUIN C., MORAT P. et LE MOUEL J.-L., 1997. Electric signals induced by the atmospheric pressure variations in unsaturated media. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 324, 711-718.

ADLER P. M., LE MOUEL J.-L. et ZLOTNICKI J., 1999. Electrokinetic and magnetic fields generated by flow through a fractured zone: a sensitivity study for La Fournaise volcano. *Geophysical Research Letters*, 26 (6), 795-798.

ADLER P. M., 2001. Macroscopic electroosmotic coupling coefficient in random porous media. *Mathematical Geology*, 33 (1), 63-93.

AHMAD M. U., 1964. A laboratory study of streaming potentials. *Geophysical Prospecting*, 12, 49-64.

ANDERSON D. E., 1981. Diffusion in electrolyte mixtures. In: Kinetics of Geochemical Processes. Ed: A. C. LASAGNA et R. J. KIRKPATRICK. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 8, 211-259.

ANDERSON L. A. et JOHNSON G. R., 1976. Application of the selp-potential method to geothermal exploration in Long Valley, California. *Journal of Geophysical Research*, 81 (B8), 1527-1532.

ANTRAYGUES P. et AUBERT M., 1993. Self potential generated by two-phase flow in a porous medium: experimental study and volcanological applications. *Journal of Geophysical Research*, 98 (B12), 22273-22281.

BAIOCCHI C., 1971. Sur un problème à frontière libre traduisant le filtrage de liquides à travers des milieux poreux. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (A)*, 273, 1215-1217.

BAIOCCHI C., COMINCIOLI V. et MAIONE U., 1975. Unconfined flow through porous media. *Meccanica - Journal of the Italian Association of Theoretical and Applied Mechanics*, 10, 151-155.

BERNABE Y., 1998. Streaming potential in heterogeneous networks. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B9), 20827-20841.

BERNABE Y. et BRUDERER C., 1998. Effect of the variance of the pore size distribution on the transport properties of heterogeneous networks. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B1), 513-525.

BERNABE Y., BRUDERER-WENG C. et MAINEULT A., 2003. Permeability fluctuations in heterogeneous networks with different dimensionality and topology. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B7), 2351, doi: 10.1029/2002JB002326.

BERNABE Y., MOK U., MAINEULT A. et EVANS B., 2003. Laboratory measurements of electrical potential in rock during high-temperature water flow and chemical reaction. *Geothermics*, 32, 297-310.

BERNARD P., 1992. Plausibility of long distance electrotelluric precursors to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 97 (B12), 17531-17546.

BIGALKE J. et GRABNER E. W., 1997. The geobattery model: a contribution to large scale electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 42 (23-24), 3443-3452.

BIRCH F. S., 1993. Testing Fournier's method for finding water table from self-potential. *Ground Water*, 31, 50-56.

BIRCH F. S., 1998. Imaging the water table by filtering self-potential. *Ground Water*, 36, 779-782.

BOLT G. H., 1957. Determination of the charge density of silica sols. *Journal of Physical Chemistry*, 61 (9), 1166-1169.

BREUKELEN B. M. VAN, ROLING W. F. M., GROEN J., GRIFFIOEN J. et VAN VERSEVELD H. W., 2003. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65, 245-268.

BRIGGS D. R., 1928. The determination of the zeta-potential on cellulose – a method. *Journal of Physical Chemistry*, 32 (5), 641-675.

BRUCH J. C. Jr, 1980. A survey of free boundary value problems in the theory of fluid flow through porous media: variational inequality approach - part I. *Advances in Water Resources*, 3, 65-80.

BRUDERER C., 1999. Simulation sur réseau de la dispersion hydrodynamique. *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

BULL H. B. et GORTNER R. A., 1932. Electrokinetic potentials X. The effect of particles size on the potential. *Journal of Physical Chemistry*, 36 (1), 111-119.

BYRDINA S., FRIEDEL S., WASSERMANN J. et ZLOTNICKI J., 2003. Self-potential variations associated with ultra-long-period seismic signals at Merapi volcano. *Geophysical Research Letters*, 30 (22), 2156, doi: 10.1029/2003GL018272.

CAGLAR I. et DEMIRORER M., 1999. Geothermal exploration using geoelectric methods in Kestanbol, Turkey. *Geothermics*, 28, 803-819.

CHARLOT G., 1997. Les réactions chimiques en solution aqueuse. L'analyse quantitative minérale. Septième édition. Masson et C^{ie}, Paris.

CHRISTENSEN T. H., BJERG P. L., BANWART S. A., JAKOBSEN R., HERON G. et ALBRECHTSEN H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, 165-241.

CHRISTENSEN T. H., KJELDSEN K., BJERG P. L., JENSEN D. L., CHRISTENSEN J. B., BAUN A., ALBRECHTSEN H.-J. et HERON G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16, 659-718.

CLERC G., PETIAU G. et PERRIER F., 1998. The Garchy 1995-1996 electrode experiment technical report.

COELHO D., SHAPIRO M., THOVERT J.-F. et ADLER P. M., 1996. Electroosmotic phenomena in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, 169-190.

COELHO D., THOVERT J.-F. et ADLER P. M., 1997. Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. *Physical Review E*, 55 (2), 1959-1978.

CORWIN R. F. et MORRISON H. F., 1977. Self-potential variations preceding earthquakes in central California. *Geophysical Research Letters*, 4 (4), 171-174.

CORWIN R. F. et HOOVER D. B., 1979. The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44 (2), 226-245.

CRAW D., 1981. Oxidation and microprobe-induced potassium mobility in iron-bearing phyllosilicates from the Otago schists, New Zealand. *Lithos*, 14, 49-57.

DARNET M., 2003. Caractérisation et suivi de circulations de fluides par la mesure de potentiels spontanés (PS). *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

DARNET M., MARQUIS G. et SAILHAC P., 2003. Estimating aquifer hydraulic properties from the inversion of surface streaming potential (SP) anomalies. *Geophysical Research Letters*, 30 (13), 1679, doi: 10.1029/2003GL017631.

DARNET M. et MARQUIS G., 2004. Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 285, 114-124.

DAVIS J. A., JAMES R. O. et LECKIE J. O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I: computation of electrical double layer properties in simple electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 63, 480-499.

DESAI C. S. et LI G. C., 1983. A residual flow procedure and application for free surface flow in porous media. *Advances in Water Resources*, 6, 27-35.

DOBROVOLSKY I. P., GERSHENZON N. I. et GOKHBERG M. B., 1989. Theory of electrokinetic effects occurring at the final stage in the preparation of a tectonic earthquake. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 57, 144-156.

DOMENICO P. A. et SCHWARTZ F. W., 1990. Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and Sons, New York.

DOUSSAN C., JOUNIAUX L. et THONY J.-L., 2002. Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils. *Journal of Hydrology*, 267, 173-185.

DOVE P. M. et RIMSTIDT J. D., 1994. Silica water interactions. In: Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Ed: P. J. HEANEY, C. T. PREWITT et G. V. GIBBS. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 29, 259-308.

DUKHIN S. S. et DERJAGUIN B. V., 1974. Electrokinetic Phenomena. Surface and Colloid Science, vol. 7. Ed: E. MATIJEVIC et F. R. EIRICH. John Wiley and Sons, New York.

EINSTEIN A., 1902. Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und über eine electrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte. *Annalen der Physik und Chemie*, Folge 4, VIII, 798-814.

ERNSTON K. et SCHERER H. U., 1986. Self-potential variations with time and their relation to hydrogeologic and meteorological parameters. *Geophysics*, 51 (10), 1967-1977.

FETTER C. W., 1999. Contaminant Hydrology. Second Edition. Prentice Hall, Indianapolis.

FETTER C. W., 2001. Applied hydrogeology. Fourth edition. Macmillan, New York.

FITTERMAN D. V., 1978. Electrokinetic and magnetic anomalies associated with dilatant regions in a layered earth. *Journal of Geophysical Research*, 83 (B12), 5923-5928.

FITTERMAN D. V., 1979. Theory of electrokinetic-magnetic anomalies in a faulted half-space. *Journal of Geophysical Research*, 84 (B11), 6031-6040.

FITTERMAN D. V., 1981. Correction to "Theory of electrokinetic-magnetic anomalies in a faulted half-space". *Journal of Geophysical Research*, 86 (B10), 9585-9588.

FITTERMAN D. V. et CORWIN R. F., 1982. Inversion of self-potential data from the Cerro Prieto geothermal field, Mexico. *Geophysics*, 47 (6), 938-945.

FOURNIER C., 1989. Spontaneous potentials and resistivity surveys applied to hydrogeology in a volcanic area: case history of the Chaînes des Puys (Puy-de-Dôme, France). *Geophysical Prospecting*, 37, 647-668.

FRIED J. J. et COMBARNOUS M. A., 1971. Dispersion in porous media. *Advances in Hydroscience*, 7, 169-282.

FUERSTENAU D. W., 1956. Measuring zeta potentials by streaming potential techniques. *Mining Engineering*, 8, 834-835.

GENSANE O., 2001. Sur des signaux électriques enregistrés dans des cavités souterraines. *Thèse de doctorat*. Université Paris VII, Paris.

GEV I., GOLDMAN M., RABINOVICH B., RABINOVICH M. et ISSAE A., 1996. Detection of the water level in fractured phreatic aquifers using nuclear magnetic resonance (NMR) geophysical measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 34, 277-282.

GIBERT D. et PESSEL M., 2001. Identification of sources of potential fields with the continuous wavelet transform: application to self-potential profiles. *Geophysical Research Letters*, 28 (9), 1863-1866.

GOLDIE M., 2002. Self-potentials associated with the Yanacocha high-sulfidation gold deposits in Peru. *Geophysics*, 67 (3), 684-689.

GRAF VON REICHENBACH H. et RICH C. I., 1969. Potassium release from muscovite as influenced by particle size. *Clays and Clay Minerals*, 17, 23-29.

GUGGENHEIM E. A., 1929. The conception of electrical potential difference between two phases and the individual activities of ions. *Journal of Physical Chemistry*, 33 (6), 842-849.

GUGGENHEIM E. A., 1930. On the conception of electrical potential difference between two phases II. *Journal of Physical Chemistry*, 34 (7), 1540-1543.

GUGGENHEIM E. A., 1930. A study of cells with liquid-liquid junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 52 (4), 1315-1337.

GUGGENHEIM E. A., 1930. Studies of cells with liquid-liquid junctions, part II. Thermodynamic significance and relationship to activity coefficients. *Journal of Physical Chemistry*, 34 (8), 1758-1766.

GUICHET X., 2002. Etude expérimentale des propriétés électriques des roches. Potentiels d'électrofiltration, suivi des mouvements de fluides en zones hydrothermales. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VII, Paris.

GUICHET X. et ZUDDAS P., 2003. Effect of secondary minerals on electrokinetic phenomena during water-rock interaction. *Geophysical Research Letters*, 30 (13), 1714, doi: 10.1029/2003GL017480.

GUICHET X., JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B3), 2141, doi: 10.1029/2001JB001517.

HAARTSEN M. W. et PRIDE S. R., 1997. Electroseismic waves from point sources in layered media. *Journal of Geophysical Research*, 102 (B11), 24745-24769.

HAMMANN M., MAURER H. R., GREEN A. G. et HORSTMEYER H., 1997. Self-potential image reconstruction: capabilities and limitations. *Journal of Environmental Engineering Geophysics*, 2, 21-35.

HARNED H. S., 1926. Individual thermodynamic behaviors of ions in concentrated solutions including a discussion of the thermodynamic method of computing liquid junction potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 30 (4), 433-456.

HARR M. E., 1962. Groundwater and Seepage. McGraw-Hill, New York.

HELMHOLTZ H. VON, 1879. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie*, *Neue Folge*, 7 (7), 337-382.

HIEMSTRA T. et VAN RIEMSDIJK W. H., 1990. Multiple activated complex dissolution of metal (hydr)oxides: a thermodynamic approach applied to quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*, 136, 132-150.

HOVHANNISSIAN G., 2000. Signaux électriques, magnétiques et mécaniques associés à la percolation de l'eau en milieux saturés et non saturés. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VI, Paris.

ILER R. K., 1979. The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley and Sons, New York.

ISHIDO T. et MIZUTANI H., 1981. Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research*, 86 (B3), 1763-1775.

JOHNSON D. L. et SEN P. N., 1988. Dependence of the conductivity of a porous medium on electrolyte conductivity. *Physical Review B*, 37 (7), 3502-3510.

JORGENSEN S. S. et JENSEN A. T., 1967. Acid-base properties of quartz suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, 71 (5), 745-750.

JOUNIAUX L., LALLEMANT S. et POZZI J.-P., 1994. Changes in the permeability, streaming potential and resistivity of a claystone from the Nankai prism under stress. *Geophysical Research Letters*, 21 (2), 149-152.

JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 1995. Permeability dependence of streaming potential in rocks for various fluid conductivities. *Geophysical Research Letters*, 22 (4), 485-488.

JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 1995. Streaming potential and permeability of saturated sandstones under triaxial stress: consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 100 (B6), 10197-10209.

JOUNIAUX L. et POZZI J.-P., 1997. Laboratory measurements anomalous 0.1-0.5 Hz streaming potential under geochemical changes: implications for electrotelluric precursors to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 102 (B7), 15335-15343.

JOUNIAUX L., BERNARD M.-L., POZZI J.-P. et ZAMORA M., 2000. Electrokinetic in rocks: laboratory measurements in sandstone and volcanic samples. *Physics and Chemistry of the Earth*, 25 (4), 329-332.

JOUNIAUX L., BERNARD M.-L., ZAMORA M. et POZZI J.-P., 2000. Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée. *Journal of Geophysical Research*, 105 (B4), 8391-8401.

KOSMULSKI M., 1996. Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 117, 201-214.

KOSMULSKI M., HARTIKAINEN J., MACZKA E., JANUSZ W. et ROSENHOLM J. B., 2002. Multiinstrument study of the electrophoretic mobility of fumed silica. *Analytical Chemistry*, 74 (1), 253-256.

KOUDINA-QUISEL N., 2001. Etude de la thermodiffusion et de l'influence des phénomènes électrocinétiques sur le transport diffusif des solutés dans les argiles. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VI, Paris.

LACHASSAGNE P. et AUBERT M., 1989. Etude des phénomènes de polarisation spontanée (PS) enregistrés dans un sol lors de transferts hydriques verticaux. *Hydrogéologie*, 1, 7-17.

LAPENNA V., PATELLA D. et PISCITELLI S., 2000. Tomographic analysis of self-potential data in a seismic area of Southern Italy. *Annali di Geofisica*, 43, 361-373.

LILE O. E., MORRIS M. et RONNING J. S., 1997. Estimating groundwater flow velocity from changes in contact resistance during a saltwater tracer experiment. *Journal of Applied Geophysics*, 38, 105-114.

LORNE B., PERRIER F. et AVOUAC J.-P., 1999. Streaming potential measurements 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B8), 17857-17877.

LORNE B., PERRIER F. et AVOUAC J.-P., 1999. Streaming potential measurements 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rocks samples during deformation. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B8), 17879-17896.

MALMSTROM M., BANWART S., LEWENHAGEN J., DURO L. et BRUNO J., 1996. The dissolution of biotite and chlorite at 25°C in the near-neutral pH region. *Journal of Contaminant Hydrology*, 21, 201-213.

MARINO S., SHAPIRO M. et ADLER P. M., 2001. Coupled transports in heterogenous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 391-419.

MARINO S., 2002. Phénomènes de transports couplés induits par des circulations de fluides dans des milieux poreux fracturés. *Thèse de Doctorat*. Université Paris VII, Paris.

MARQUIS G., DARNET M., SAILHAC P., SINGH A. K. et GERARD A., 2002. Surface electric variations induced by deep hydraulic stimulation: an example from the Soultz HDR site. *Geophysical Research Letters*, 29 (14), 1662, doi: 10.1029/2002GL015046.

MARSHALL D. J. et MADDEN T. R., 1959. Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, 24 (4), 790-816.

MICHEL S. et ZLOTNICKI J., 1998. Self-potential and magnetic surveying of La Fournaise volcano (Réunion Island): correlations with faulting, fluid circulation, and eruption. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B8), 17845-17857.

MIKHAILOV O. V., HAARTSEN M. W. et TOKSOZ M. N., 1997. Electroseismic investigation of the shallow subsurface: field measurements and numerical modeling. *Geophysics*, 62 (1), 97-105.

MITCHELL J. G. et TAKA A. S., 1984. Potassium and argon loss patterns in weathered micas: implications for detrital mineral studies, with particular reference to the triassic palaeogeography of the british isles. *Sedimentary Geology*, 39, 27-52.

MIZUTANI H., ISHIDO T., YOKOKURA T. et OHNISHI S., 1976. Electrokinetic phenomena associated with earthquakes. *Geophysical Research Letters*, 3 (7), 365-368.

MLYNARSKI M. et ZLOTNICKI J., 2001. Fluid circulation in the active emerged Asal rift (east Africa, Djibouti) inferred from self-potential and Telluric-Telluric prospecting. *Tectonophysics*, 339, 455-472.

MORAT P. et LE MOUEL J.-L., 1992. Signaux électriques engendrés par des variations de contrainte dans des roches poreuses non saturées. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 315, 955-963.

MORGAN F. D., WILLIAMS E. R. et MADDEN T. R., 1989. Streaming potential properties of Westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research*, 94 (B9), 12449-12461.

NAKASHIMA Y., ZHOU H. et SATO M., 2001. Estimation of groundwater level by GPR in an area with multiple ambiguous reflections. *Journal of Applied Geophysics*, 47, 241-249.

NAUDET V., REVIL A., BOTTERO J.-Y. et BEGASSAT P., 2003. Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophysical Research Letters*, 30 (21), 2091, doi: 10.1029/2003GL018096.

NAUDET V., REVIL A., RIZZO E., BOTTERO J.-Y. et BEGASSAT Y., 2004. Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectric investigations. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8 (1), 8-22.

NEUMAN S. P. et WITHERSPOON P. A., 1970. Finite element method of analyzing steady seepage with a free surface. *Water Resources Research*, 6 (3), 889-897.

NEUMAN S. P. et WITHERSPOON P. A., 1971. Analysis of nonsteady flow with a free surface using the finite element method. *Water Resources Research*, 7 (3), 611-623.

NOURBEHECHT B., 1963. Irreversible thermodynamic effects in inhomogeneous media and their applications in certain geoelectric problems. *Ph. D. Thesis*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.

NUR A., 1972. Dilatancy, pore fluids, and premonitoring variations of T_s/T_p travel times. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 62 (5), 1217-1222.

NYQUIST J. E. et CORRY C. E., 2002. Self-potential: the ugly duckling of environmental geophysics. *The Leading Edge*, 21, 446-451.

OGILVY A. A., AYED M. A. et BOGOSLOVSKY V. A., 1969. Geophysical studies of water leakages from reservoirs. *Geophysical Prospecting*, 17, 36-62.

O'KONSKI C. T., 1960. Electric properties of macromolecules V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 64 (5), 605-619.

ONSAGER L., 1931. Reciprocal relations in irreversible processes I. *Physical Review*, 37 (4), 405-426.

ONSAGER L. et FUOSS R. M., 1932. Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 36 (11), 2689-2778.

ONSAGER L., 1945. Theories and problems of liquid diffusion. *Annals of the New-York Academy of Science*, 46, 241-265.

OVERBEEK J. T. G., 1952. Electrochemistry of the double layer. In: Colloid Science, volume 1: irreversible systems. Ed: H. R. KRUYT. Elsevier, Amsterdam. 115-193.

PAL D. K., 1985. Potassium release from muscovite and biotite under alkaline conditions. *Pedologie*, 35 (2), 133-146.

PARK J. et REGALBUTO J. R., 1995. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. *Journal of Colloid and Interface Science*, 175, 239-252.

PATELLA D., 1997. Introduction to ground surface self-potential tomography. *Geophysical Prospecting*, 45, 653-681.

PATELLA D., 1997. Self-potential global tomography including topography effect. *Geophysical Prospecting*, 45, 843-863.

PERRIER F., TRIQUE M., LORNE B., AVOUAC J.-P., HAUTOT S. et TARITS P., 1998. Electric potential variations associated with yearly lake level variations. *Geophysical Research Letters*, 25 (11), 1955-1958.

PERRIER F., TRIQUE M., AUPIAIS J., GAUTHAM U. et SHRESTA P., 1999. Electric potential variations associated with periodic spring discharge in western Nepal. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 328, 73-79.

PERRIER F. et MORAT P., 2000. Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone. *Pure and Applied Geophysics*, 157, 785-810.

PERRIER F. et FROIDEFOND T., 2003. Electrical conductivity and streaming potential coefficient in a moderately alkaline lava serie. *Earth and Planetary Science Letters*, 210, 351-363.

PETIAU G. et DUPIS A., 1980. Noise, temperature coefficient, and long-time stability of electrodes for telluric observations. *Geophysical Prospecting*, 28, 792-804.

PETIAU G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure and Applied Geophysics*, 157, 357-382.

PFANNKUCH H. O., 1963. Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 18 (2), 215-270.

PINETTES P., BERNARD P., CORNET F., HOVHANNISSIAN G., JOUNIAUX L., POZZI J.-P. et BARTHES V., 2002. On the difficulty of detecting streaming potentials generated at depth. *Pure and Applied Geophysics*, 159, 2629-2657.

POLUBARINOVA-KOCHINA P. Ya., 1962. Theory of Ground Water Movement. Trad: J. M. ROGER DE WIEST. Princeton University Press, Princeton.

PRESS W. H., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING W. T. et FLANNERY B. P., 1992. Numerical Recipes in C, the Art of Scientific Computing. Second Edition. Cambridge University Press, Cambridge, Ma.

PRIDE S. R., 1994. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media. *Physical Review B*, 50 (21), 15678-15696.

QUINCKE G., 1861. Ueber die Fortführung materieller Teilchen durch strömende Elektricität. *Annalen der Physik und Chemie*, 113 (8), 513-598.

REPPERT P. M., 2000. Electrokinetics in the Earth. *Ph. D. Thesis*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.

REPPERT P. M. et MORGAN F. D., 2001. Streaming potential collection and data processing techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233, 348-355.

REPPERT P. M., MORGAN F. D., LESMES D. P. et JOUNIAUX L., 2001. Frequency-dependent streaming potentials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 194-203.

REUSS F., 1809. Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, 2, 326-337.

REVIL A., 1995. Conductivité électrique et potentiel spontané dans les milieux poreux: de la théorie à l'analyse des mesures en forage. *Thèse de Doctorat*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

REVIL A., DAROT M. et PEZARD P. A., 1996. Influence of the electrical diffuse layer and microgeometry on the effective ionic diffusion coefficient in porous media. *Geophysical Research Letters*, 23 (15), 1989-1992.

REVIL A. et GLOVER P. W. J., 1997. Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review B*, 55 (3), 1757-1773.

REVIL A. et GLOVER P. W. J., 1998. Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays. *Geophysical Research Letters*, 25 (5), 691-694.

REVIL A. et PEZARD P. A., 1998. Streaming electrical potential anomaly along faults in geothermal areas. *Geophysical Research Letters*, 25 (16), 3197-3200.

REVIL A., CATHLES III L. M., LOSH S. et NUNN J. A., 1998. Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B10), 23925-23936.

REVIL A., 1999. Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: a unified model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 503-522.

REVIL A., PEZARD P. A. et GLOVER P. W. J., 1999. Streaming potential in porous media 1. Theory of the zeta potential. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20021-20031.

REVIL A., SCHWAEGER H., CATHLES III L. M. et MANHARDT P. D., 1999. Streaming potential in porous media 2. Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20033-20048.

REVIL A., EHOUARNE L. et THYREAULT E., 2001. Tomography of self-potential anomalies of electrochemical nature. *Geophysical Research Letters*, 28 (23), 4363-4366.

REVIL A., 2002. Genesis of mud volcanoes in sedimentary basins: a solitary wave-based mechanism. *Geophysical Research Letters*, 29 (12), 1574, doi: 10.1029/2001GL014465.

REVIL A. et CATHLES III L. M., 2002. Fluid transport by solitary waves along growing faults. A field example from the South Eugene Island Basin, Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 202, 321-335.

REVIL A., HERMITE D., SPANGENBERG A. et COCHEME J.-J., 2002. Electrical properties of zeolitized volcaniclastic materials. *Journal of Geophysical Research*, 107 (B8), 2168, doi: 10.1029/2001JB000599.

REVIL A., HERMITTE D., VOLTZ M., MOUSSA R., LACAS J.-G., BOURRIE G. et TROLARD F., 2002. Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during infiltration experiment. *Geophysical Research Letters*, 29 (7), 1106, doi: 10.1029/2001GL014294.

REVIL A., NAUDET V., NOUZARET J. et PESSEL M., 2003. Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications. *Water Resources Research*, 39 (5), 1114, doi: 10.1029/2001WR000916.

REVIL A., SARACCO G. et LABAZUY P., 2003. The volcano-electric effect. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B5), 2251, doi: 10.1029/2002JB001835.

RICE C. L. et WHITEHEAD R., 1965. Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary. *Journal of Physical Chemistry*, 69 (11), 4017-4024.

RIZZO E., SUSKI B., REVIL A., STRAFACE S. et TROISI S., 2004. Self-potential signals associated with pumping-tests experiments. *Sous presse à Journal of Geophysical Research.*

RUSTAD J. R., WASSERMAN E., FELMY A. R. et WILKE C., 1998. Molecular dynamics study of proton binding to silica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198, 119-129.

SAHAI N. et SVERJENSKY D. A., 1997. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826.

SAHAI N. et SVERJENSKY D. A., 1998. Geosurf: a computer program for modeling adsorption on mineral surfaces from aqueous solution. *Computers and Geosciences*, 24 (9), 853-873.

SAHIMI, M., 1995. Flow and transport in porous media and fractured rock. VCH, Weinheim.

SAHIMI M., HUGHES B. D., SCRIVEN L. E. et DAVIS H. T., 1986. Dispersion in flow through porous media - I. One-phase flow. *Chemical Engineering Science*, 41 (8), 2103-2122.

SAIDI F., BERNABE Y. et REUSCHLE T., 2003. The mechanical behaviour of synthetic, poorly consolidated granular rock under uniaxial compression. *Tectonophysics*, 370, 105-120.

SAILHAC P. et MARQUIS G., 2001. Analytic potentials for the forward and inverse modelling of SP anomalies caused by subsurface fluid flow. *Geophysical Research Letters*, 28 (9), 1851-1854.

SARACCO G., LABAZUY Ph. et MOREAU F., 2004. Localization of self-potential sources in volcano-electric effect with complex continuous wavelet transform and electrical tomography methods for an active volcano. *Geophysical Research Letters*, 31 (12), L12610, doi: 10.1029/2004GL019554.

SASAI Y., ZLOTNICKI J., NISHIDA Y., UYESHIMA M., YVETOT P., TANAKA Y., WATANABE H. et TAKAHASHI Y., 2001. Evaluation of electric and magnetic field monitoring of Miyake-jima volcano (Central Japan): 1995-1999. *Annali di Geofisica*, 44 (2), 239-260.

SASAI Y., UYESHIMA M., ZLOTNICKI J., UTADA H., KAGIYAMA T., HASHIMOTO T. et TAKAHASHI Y., 2002. Magnetic and electric field observations during the 2000 activity of Miyake-jima volcano, Central Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 769-777.

SATO M. et MOONEY H. M., 1960. The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, 25 (1), 226-249.

SCHLUMBERGER C., SCHLUMBERGER M. et LEONARDON E. G., 1934. Electrical conductivity; a method of determining bottom-hole data by electrical measurements. *Transactions of the American Institute of Mining and Metalurgical Engineers*, 110, 237-272.

SCHLUMBERGER C., SCHLUMBERGER M. et LEONARDON E. G., 1934. A new contribution to subsurface studies by means of electrical measurements in drill holes. *Transactions of the American Institute of Mining and Metalurgical Engineers*, 110, 273-289.

SCHOLZ C. H., SYKES L. R. et AGGARWAL Y. P., 1973. Earthquake prediction: a physical basis. *Science*, 181, 803-810.

SCHRIEVER W. et BLEIL C. E., 1957. Streaming potential in spherical-grain sands. *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (3), 170-176.

SCHWARTZ L. M., SEN P. N. et JOHNSON D. L., 1989. Influence of rough surfaces on electrolytic conduction in porous media. *Physical Review B*, 40 (4), 2450-2458.

SEIDEL A., LOBBUS M., VOGELSBERGER W. et SONNEFELD J., 1997. The kinetics of dissolution of silica 'monospher' into water at different concentrations of background electrolyte. *Solid State Ionics*, 101-103, 713-719.

SEN P. N., 1989. Unified model of conductivity and membrane potential of porous media. *Physical Review B*, 39 (13), 9508-9517.

SILL W. R., 1983. Self-potential modeling from primary flows. *Geophysics*, 48 (1), 76-86.

SJOBERG S., 1996. Silica in aqueous environments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, 51-57.

SOMASUNDARAN P. et KULKARNI R. D., 1973. A new streaming potential apparatus and study of temperature effects using it. *Journal of Colloid and Interface Science*, 45, 591-600.

SPRUNT E. S., MERCER T. B. et DJABBARAH N. F., 1994. Streaming potential from multiphase flow. *Geophysics*, 59 (5), 707-711.

STENGER A. et WILLINGER M., 1998. Preservation value for groundwater quality in a large aquifer: a contingent-valuation study of the Alsatian aquifer. *Journal of Environmental Management*, 53, 177-193.

STOFFREGEN H., YARAMANCI U., ZENKER T. et WESSOLEK G., 2002. Accuracy of soil water content measurements using ground penetrating radar: comparison of ground penetrating radar and lysimeter data. *Journal of Hydrology*, 267, 201-206.

SUSKI B., RIZZO E., REVIL A. et KHIAT M. O., 2004. A sandbox experiment of self-potential signals associated with a pumping-test. *Sous presse à Vadose Zone Journal*.

SVERJENSKY D. A. et SAHAI N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20), 3773-3797.

TAKEUCHI N., CHUBACHI N. et NARITA K.-I., 1997. Observations of earthquake waves by the vertical earth potential difference methode. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 101, 157-161.

TAYLOR P. B., 1929. Electromotive force of the cell with transference and theory of interdiffusion of electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 31 (10), 1478-1500.

TAYLOR R. L. et BROWN C. B., 1967. Darcy flow solutions with a free surface. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 93 (HY2), 5126-5133.

THOMPSON A. H. et GIST G. A., 1993. Geophysical applications of electrokinetic conversion. *The Leading Edge*, 12 (12), 1169-1173.

THONY J.-L., MORAT P., VACHAUD G. et LE MOUEL J.-L., 1997. Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soil water flux. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 325, 317-321.

TIMM F. et MOLLER P., 2001. The relation between electric and redox potential: evidence from laboratory and field measurements. *Journal of Geochemical Exploration*, 72, 115-128.

TITOV K., ILYIN Y., KONOSAVSKI P. et LEVITSKI A., 2002. Electrokinetic spontaneous polarization in porous media: petrophysics and numerical modelling. *Journal of Hydrology*, 267, 207-216.

TODAKA N., AKASAKA C., XU T. et PRUESS K., 2004. Reactive geothermal transport simulations to study the formation mechanism of an impermeable barrier between acidic and neutral fluid zones in the Onikobe Geothermal Field, Japan. *Journal of Geophysical Research*, 109 (B5), B05209, doi: 1029/2003JB002792.

TRIQUE M., PERRIER F., FROIDEFOND T., AVOUAC J.-P. et HAUTOT S., 2002. Fluid flow near reservoir lakes inferred from the spatial and temporal analysis of the electric potential. *Journal of Geophysical Research*, 107 (B10), 2239, doi: 10.1029/2001JB0000482.

T'SERSTEVENS A., ROUXHET P. G. et HERBILLON A. J., 1978. Alteration of mica surfaces by water and solutions. *Clay Minerals*, 13, 401-410.

VAROTSOS P. et ALEXOPOULOS K., 1984. Physical properties of the variations of the electric field of the Earth preceding earthquakes – I. *Tectonophysics*, 110, 73-98.

VAROTSOS P. et ALEXOPOULOS K., 1984. Physical properties of the variations of the electric field of the Earth preceding earthquakes – II. Determination of epicenter and magnitude. *Tectonophysics*, 110, 99-125.

VAROTSOS P. et ALEXOPOULOS K., 1987. Physical properties of the variations of the electric field of the Earth preceding earthquakes – III. *Tectonophysics*, 136, 335-339.

VOGELSBERGER W., LOBBUS M., SONNEFELD J. et SEIDEL A., 1999. The influence of ionic strength on the dissolution process of silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, 311-319.

WEIGEL M., 1989. Self-potential surveys on waste dumps. Theory and practice in detection of subsurface flow phenomena. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 27, 109-120.

WIEDEMANN G., 1852. Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule. *Annalen der Physik und Chemie*, 87 (11), 321-352.

WYCKOFF R. D. et REED D. W., 1935. Electrical conduction models for the solution of water seepage problem. *Physics*, 6, 395-401.

YOSHIDA S., UYESHIMA M. et NAKATAMI M., 1997. Electric potential changes associated with slip failure of granite: preseismic and coseismic signals. *Journal of Geophysical Research*, 102 (B7), 14883-14897.

YOUNES A., ACKERER Ph. et MOSE R., 1999. Modeling variable density flow and solute transport in porous medium: 2. Re-evaluation of the salt dome flow problem. *Transport in Porous Media*, 35, 375-394.

ZLOTNICKI J. et LE MOUEL J.-L., 1990. Possible electrokinetic origin of large magnetic variations at La Fournaise volcano. *Nature*, 343, 633-636.

ZLOTNICKI J., BOUDON G., VIODE J.-P., DELARUE J.-F., MILLE A. et BRUYERE F., 1998. Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84, 73-91.

ZLOTNICKI J., LE MOUEL J.-L., SASAI Y., YVETOT P. et ARDISSON M.-H., 2001. Self-potential changes associated with volcanic activity. Short-term signals associated with March 9, 1998 eruption on La Fournaise volcano (Réunion Island). *Annali di Geofisica*, 44 (2), 335-354.

ZLOTNICKI J. et NISHIDA Y., 2003. Review on morphological insights of self-potential anomalies on volcanoes. *Surveys in Geophysics*, 24, 291-338.

ZLOTNICKI J., SASAI Y., YVETOT P., NISHIDA Y., UYESHIMA M., FAUQUET F., UTADA H., TAKAHASHI Y. et DONNADIEU G., 2003. Resistivity and self-potential changes associated with volcanic activity: the July 8, 2000 Miyake-jima eruption (Japan). *Earth and Planetary Science Letters*, 205, 139-154.

ZOHDY A. A. R., ANDERSON L. A. et MUFFLER L. J. P., 1973. Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system. *Geophysics*, 38 (6), 1130-1144.

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1.1. Schéma de la double couche 10
Figure 1.2. Potentiel d'exclusion membranaire dans le cas des argiles 14
Figure 1.3. Exemple d'application des potentiels de membrane 15
Figure 1.4. Modèle de la géobatterie et anomalie associée 16
Figure 1.5. Effet piézoélectrique appliqué aux séismes 18
Figure 1.6. Expérience de Sur-Frêtes 21
Figure 1.7. Expérience de Soultz-sous-Forêts, injection de juin 2000 21
Figure 1.8. Carte de potentiel spontané du site d'Entressen 23
Figure 1.9. Profil Nord-Sud du site d'Entressen 23
Figure 1.10. Diagramme croisé entre l'anomalie de PS réduite de sa composante électrocinétique et le potentiel redox 24
Figure 1.11. Exemple de l'anomalie de PS du volcan Miyake-Jima, Japon 25
Figure 1.12. Sources d'anomalie de PS sur les volcans 26
Figure 1.13. Champ géothermique de Cerro Prieto, Mexique 27
Figure 1.14. Anomalie de PS avant et après le séisme du 28 novembre 1974, Californie 28
Figure 1.15. Anomalie de PS avant et après le séisme du 19 décembre 1975, Californie 29
Figure 1.16. Variations de PS cosismiques enregistrées à Sendai 30
Figure 1.17. Anomalie de PS du forage KTB, Allemagne 31
Figure 1.18. Coefficient de couplage électrocinétique de billes de silice, en fonction de leur diamètre 34
Figure 1.19. Potentiel ζ du grès de Fontainebleau broyé, en fonction de la perméabilité 35
Figure 1.20. Coefficient de couplage électrocinétique du grès de Fontainebleau non broyé en fonction de la perméabilité 36
Figure 1.21. Coefficient de couplage électrocinétique de billes de silice, en fonction de la concentration en NaCl 37
Figure 1.22. Coefficient de couplage électrocinétique du sable de Moskva, en fonction de la concentration en NaCl 38
Figure 1.23. Potentiel ζ du grès de Fontainebleau broyé à 150 µm, en fonction de la résistivité de l'électrolyte 38
Figure 1.24. Propriétés électrocinétiques de quartz broyé, en fonction du pH 39
Figure 1.25. Potentiel ζ du grès de Fontainebleau broyé à 150 µm, en fonction du pH 40

Chapitre 2

Figure 2.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental 49
Figure 2.2. Schéma du dispositif d'écoulement 50
Figure 2.3. Dimensions de la cuve 52
Figure 2.4. Cuve en configuration 1D 53
Figure 2.5. Schéma de la cuve en configuration 1D 54
Figure 2.6. Cuve en configuration 2D 55
Figure 2.7. Schéma de la cuve pour un écoulement 2D 56
Figure 2.8. Géométrie du problème de l'écoulement 2D 57
Figure 2.9. Surface libre et lignes isopotentielles 60
Figure 2.10. Schéma de la céramique poreuse SDEC 220 63
Figure 2.11. Détail des électrodes: bouchon poreux 63

Figure 2.12. Détail des électrodes: extrémité supérieure 64
Figure 2.13. Schéma des électrodes 65
Figure 2.14. Electrode 66
Figure 2.15. Datalogger et PC 67
Figure 2.16. Panneau de branchement 67
Figure 2.17. Comparaison des électrodes avec les électrodes SDEC PMS9000 68
Figure 2.18. Vérification de la similarité des réponses des différentes électrodes 70
Figure 2.19. Etude du bruit à courte période 71
Figure 2.20. Etude des variations journalières 72
Figure 2.21. Etude de la dépendance en température sur un couple d'électrode 73
Figure 2.22. Détail des données de la figure 2.21 74
Figure 2.23. Distribution du diamètre de Ferret moyen du sable S4 76
Figure 2.24. Distribution du diamètre de Ferret moyen du sable S4 modifié 76

Chapitre 3

Figure 3.1. Disposition des électrodes pour l'expérience de vérification de la symétrie 83
Figure 3.2. Test de vérification de la symétrie: montée du réservoir B 84
Figure 3.3. Test de vérification de la symétrie: montée du réservoir A 85
Figure 3.4. Position des électrodes et des réservoirs pour les expériences d'écoulement 87
Figure 3.5. Exemple de calcul des valeurs de différence de potentiel sur les paliers 88
Figure 3.6. Différences de potentiel par rapport à la référence pour une montée aval 90
Figure 3.7. Différences de potentiel locales pour une montée aval 91
Figure 3.8. ddp sur les paliers en fonction de la différence de niveau entre les réservoirs 92
Figure 3.9. ddp sur les paliers en fonction de la différence de niveau entre les réservoirs 92
Figure 3.10. ddp sur les paliers en fonction de la différence de hauteur piézométrique calculée 93
Figure 3.11. ddp sur les paliers en fonction de la différence de hauteur piézométrique calculée 93
Figure 3.12. Différences de potentiel par rapport à la référence pour une descente aval 95
Figure 3.13. Modèle de Revil et Glover appliqué au système quartz 300 µm / solution de NaCl à 8 $mS.m^{-1}$ 102
Figure 3.14. Modèle de Revil et Glover appliqué au système quartz 300 µm / solution de NaCl à 19 $mS.m^{-1}$ 103

Chapitre 4

Figure 4.1. Différences de potentiel par rapport à la référence pour l'expérience de diffusion de NaCl 110
Figure 4.2. Différences de potentiel locales pour l'expérience de diffusion de NaCl 111
Figure 4.3. Modélisation 1D de la diffusion, $D^* = D_m / \tau$ 114
Figure 4.4. Modélisation 1D de la diffusion, $D^* = D_m$ 115
Figure 4.5. Modélisation 1D de la diffusion, $D^* = 2.D_m$ 115
Figure 4.6. Champ de vitesse et front de conductivité pour $D^* = D_m$ après 1 jour 117
Figure 4.7. Champ de vitesse et front de conductivité pour $D^* = D_m$ après 9 jours 118
Figure 4.8. Modélisation 2D de la diffusion, $D^* = D_m / \tau$ 119
Figure 4.9. Modélisation 2D de la diffusion, $D^* = 2.D_m$ 120
Figure 4.10. Différences de potentiel par rapport à la référence pour l'advection 1D de NaCl 123
Figure 4.11. Différences de potentiel locales pour l'advection 1D de NaCl 124
Figure 4.12. Différences de potentiel par rapport à la référence pour l'advection 1D de KCl 125
Figure 4.13. Différences de potentiel locales pour l'advection 1D de KCl 126
Figure 4.14. Différences de potentiel par rapport à la référence pour l'advection 2D de NaCl 128
Figure 4.15. Différences de potentiel locales pour l'advection 2D de NaCl 129

Figure 4.16. Modélisation de la conductivité des réservoirs pour l'advection 1D de NaCl 131
Figure 4.17. Evolution calculée du front de conductivité pour l'advection 1D de NaCl 132
Figure 4.18. Paramètres électrocinétiques calculés pour l'advection 1D de NaCl 133
Figure 4.19. Modélisation de l'advection 1D de NaCl pour un régime en puissance 134
Figure 4.20. Modélisation de l'advection 1D de NaCl pour un régime en puissance avec $\alpha^* = 2{,}2.\varphi.\alpha$ 135
Figure 4.21. Modélisation de l'advection 1D de NaCl pour un régime diffusif $\alpha^* = 2{,}2.\varphi.\alpha$ 136
Figure 4.22. Modélisation de la conductivité des réservoirs pour l'advection 1D de KCl 137
Figure 4.23. Modélisation de la composante de jonction pour d'advection 1D de KCl 137
Figure 4.24. Lignes équipotentielles et lignes de courant pour l'advection 2D 140
Figure 4.25. Modélisation de la conductivité amont pour l'advection 2D 140
Figure 4.26. Lignes de courant aux électrodes et profils de hauteur piézométrique associés pour l'advection 2D 141

Chapitre 5

Figure 5.1. Position des électrodes et des réservoirs pour les expériences avec réaction 147
Figure 5.2. Différences de potentiel par rapport à la référence pour l'expérience de contrôle 149
Figure 5.3. Différences de potentiel locales pour l'expérience de contrôle 150
Figure 5.4. Différences de potentiel locales transverses pour l'expérience de contrôle 151
Figure 5.5. Modélisation 1D pour l'expérience de contrôle 152
Figure 5.6. Différences de potentiel par rapport à la référence pour la réaction HCl-NaOH 153
Figure 5.7. Différences de potentiel locales pour la réaction HCl-NaOH 154
Figure 5.8. Différences de potentiel locales transverses pour la réaction HCl-NaOH 155
Figure 5.9. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: avancée du front de $KMnO_4$ 158
Figure 5.10. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: sortie des réactifs, vue de face 159
Figure 5.11. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: sortie des réactifs, vue de dessus 159
Figure 5.12. Différences de potentiel par rapport à la référence pour la réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$ 160
Figure 5.13. Différences de potentiel locales pour la réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$ 161
Figure 5.14. Différences de potentiel locales transverses pour la réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$ 162
Figure 5.15. Différences de potentiel par rapport à la référence pour la réaction préliminaire $KMnO_4$-$FeCl_2$ 163
Figure 5.16. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$ préliminaire: avancée des fronts 164
Figure 5.17. Géométrie des fronts à différentes cotes *z* après arrêt de l'expérience préliminaire $KMnO_4$-$FeCl_2$ 165
Figure 5.18. Reconstruction de la zone limite entre zone de réaction et $KMnO_4$ pour l'expérience préliminaire $KMnO_4$-$FeCl_2$ 166
Figure 5.19. Réaction $KMnO_4$-$FeCl_2$: différences de potentiel dans la zone $x > 0$ et $y \geq 19$ cm 167
Figure 5.20. Modèle de progression des fronts et de la zone de mélange 168
Figure 5.21. Evolution schématique des différences de potentiel 169

Annexe II

Figure A-II.1. Dispositif expérimental d'Ahmad (1964) 181

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 2

Tableau 2.1. Résultats de la double pesée sur le sable S4 modifié 77
Tableau 2.2. Détermination de la perméabilité du sable S4 modifié 78
Tableau 2.3. Détermination du facteur de formation électrique du sable S4 modifié 79

Chapitre 3

Tableau 3.1. Pente des droites de régression $\Delta V(\Delta H)$ 94
Tableau 3.2. Constante de la réaction de protonation 101
Tableau 3.3. Densité de sites pour la silice 102
Tableau 3.4. Fluctuations des couplages calculés sur réseau 106

Chapitre 4

Tableau 4.1. Temps de passage du front observés aux électrodes pour l'expérience d'advection 2D 128
Tableau 4.2. Temps de passage du front calculés aux électrodes pour l'expérience d'advection 2D 142

LISTE DES SYMBOLES

Les symboles utilisés dans les chapitres 1 à 5 sont listés ci-après. Le chiffre entre parenthèse correspond au numéro de la page où le symbole apparaît pour la première fois. Les annexes ne sont pas concernées par cette liste.

a_i	activité ionique de l'espèce *i* dans l'électrolyte libre (98)
a^0_i	activité ionique de l'espèce *i* à la surface des grains (97)
a^d_i	activité ionique de l'espèce *i* dans la couche diffuse (98)
b_L	paramètre du régime en puissance (131)
c	coefficient de discrétisation (114)
d_g	diamètre de grain (96)
dl	élément de longueur sur les lignes de courant (141)
e	unité (positive) de charge élémentaire (97)
g	norme de l'accélération de la pesanteur (13)
i, j, n	indices
k	perméabilité hydraulique (12)
l	longueur (78)
m	facteur de cimentation (79)
q	terme source (116)
r_g	rayon de grain (78)
r_p	rayon de pore (12)
s_r	écart-type de la distribution de rayon (105)
s_I	écart-type de la distribution de $L_{loc,I}$ (106)
s_V	écart-type de la distribution de $L_{loc,V}$ (106)
t	temps (78)
u_f	norme de la vitesse moyenne des particules de fluide (124)
v	volume (77)
v_A, v_B	volumes des réservoirs A et B (53)
v_{am}, v_{av}	volumes des réservoirs amont et aval (130)
x, y, z	coordonnées cartésiennes (52)
y_e	abscisse de l'électrode (114)
z_e	cote de l'électrode (120)
$\mathbf{g}$	accélération de la pesanteur (11)
$\mathbf{j}_a$	courant électrique microscopique d'advection (11)
$\mathbf{j}_c$	courant électrique microscopique de conduction (11)
$\mathbf{j}_i$	flux diffusif ionique de l'espèce *i* (112)
$\mathbf{n}$	vecteur normal sortant unitaire (57)
$\mathbf{u}_f$	vitesse moyenne des particules de fluide (54)
A	nombre d'Avogadro (98)
B	masse volumique moyenne du milieu poreux (139)
C	concentration (96)
C_i	concentration de l'espèce *i* dans l'électrolyte libre (98)
C^d_i	concentration de l'espèce *i* dans la couche diffuse (98)
C^n_j	concentration au point indicé *j* au temps indicé *n* (114)

C_{am}, C_{av} concentrations des réservoirs amont et aval (130)
C_0 concentration initiale (130)
C_{max} concentration maximale (130)
C^* quantité de soluté sorbé par unité de masse volumique de milieu poreux (139)
D coefficient de dispersion longitudinale (130)
D_i coefficient de diffusion ionique de l'espèce i (113)
D_m coefficient de diffusion moléculaire (113)
D^* coefficient de diffusion effectif (113)
F facteur de formation électrique (78)
G_D coefficient de correction du coefficient de diffusion effectif (113)
G_α coefficient de correction du coefficient effectif de couplage du potentiel de jonction fluide (113)
H hauteur piézométrique (13)
H^* prolongation de la hauteur piézométrique sur le domaine de Baiocchi (58)
H_e cote de la surface libre, ou hauteur d'eau (53)
H_A, H_B niveaux d'eau dans les réservoirs A et B (53)
H_{am}, H_{av} niveaux d'eau dans les réservoirs amont et aval (55)
I_M, I_V courants électriques traversant le matériau et le voltmètre (68)
K_- constante de la réaction de protonation (97)
K_{Na} constante de la réaction d'adsorption des Na^+ (97)
L coefficient de couplage électrocinétique en pression (12)
L^* coefficient de couplage électrocinétique en hauteur piézométrique (13)
$L_{loc,I}$ coefficient de couplage électrocinétique local apparent calculé avec ΔP_I (106)
$L_{loc,V}$ coefficient de couplage électrocinétique local apparent calculé avec ΔP_V (106)
M_{sat} masse du volume saturé (77)
M_{sec} masse du volume sec (77)
N nombre d'espèces ioniques en présence (112)
N_y nombre de points en y (114)
P pression hydraulique (11)
P_{am}, P_{av} pressions amont et aval (105)
Pe nombre de Péclet (120)
Q débit volumique (54)
Q_0 densité surfacique de charge à la surface des grains (97)
Q_d densité surfacique de charge dans la couche diffuse (99)
R constante des gaz parfaits (98)
R_M, R_V résistances du matériau et du voltmètre (68)
R_s différence entre mobilité ionique anionique et mobilité ionique cationique divisée par la somme des deux (138)
R_p produit de la mobilité ionique anionique et de la mobilité ionique cationique divisée par la somme des deux (138)
Re nombre de Reynolds (124)
S section (78)
S_T section transverse de la cuve (53)
T température (98)
U vitesse de Darcy (ou de filtration) (54)
V potentiel électrique (11)
V_j, V_m potentiel de jonction fluide et potentiel d'exclusion membranaire (15)
W hauteur piézométrique transformée (58)
$W_{i,j}^{\ n}$ hauteur piézométrique transformée au point indicé (i;j) au temps indicé n (59)
X variable de simplification (100)
Y longueur de la partie centrale de la cuve (52)
Z_i valence de l'espèce i, multipliée par le signe de la charge (98)

$\mathbf{A}$	champ vectoriel (13)
$\mathbf{E}$	champ électrique (11)
$\mathbf{J}$	courant électrique (11)
$\mathbf{U}$	flux hydraulique (vitesse de Darcy, ou vitesse de filtration) (11)
$\mathscr{B}$	domaine de Baiocchi (58)
$\mathscr{C}$	ligne de courant (120)
$\mathscr{L}$	surface libre (56)
α	coefficient de couplage du potentiel de jonction fluide (113)
α^*	coefficient effectif de couplage du potentiel de jonction fluide (113)
β_L	paramètre du régime en puissance (131)
γ	opposé du gradient local de hauteur piézométrique le long des lignes de courant (141)
δ	taille du réseau carré (105)
$\partial\mathscr{B}$	bordure du domaine de Baiocchi (58)
$\partial\Omega$	bordure du domaine saturé (56)
ε	permittivité diélectrique du fluide (10)
ζ	potentiel électrique du plan de glissement, ou "potentiel zeta" (10)
η	viscosité dynamique du fluide (10)
θ	distance inter-électrodes (91)
κ	constante d'intégration (61)
λ_i	mobilité ionique de l'espèce *i* (112)
μ_i	potentiel chimique de l'espèce *i* (112)
$\mu^0{}_i$	potentiel chimique standard de l'espèce *i* dans l'électrolyte libre (98)
$\mu^{d,0}{}_i$	potentiel chimique standard de l'espèce *i* dans la couche diffuse (98)
ν	variable de simplification (101)
ξ	constante de relaxation (59)
ρ_c	densité volumique de charge dans la couche diffuse (99)
ρ_{eau}	masse volumique de l'eau (77)
ρ_f	masse volumique du fluide (11)
ρ_{max}	masse volumique de la saumure (116)
σ_1	contrainte principale (18)
σ_f	conductivité électrique du fluide (10)
σ_r	conductivité électrique de la roche saturée (12)
σ_S	conductivité électrique de la double couche (12)
$\sigma(\chi)$	conductivité électrique du fluide dans la couche diffuse (100)
σ_{am}, σ_{av}	conductivité électrique dans les réservoirs amont et aval (110)
τ	tortuosité (113)
φ	porosité (54)
ϕ_0	potentiel électrique de la surface des grains (97)
ϕ_d	potentiel électrique dans la couche diffuse (97)
χ	distance normale à la surface du grain (97)
χ_D	épaisseur de la couche diffuse (12)
ψ	variable d'intégration (99)
ω	fraction de masse en sel (116)
ω_S	fraction de masse en sel à la source (116)
Γ_i	densité surfacique de sites pour l'espèce *i* (97)

Γ_S	densité surfacique totale de sites (97)
Δx, Δy, Δz	pas de discrétisation en x, y et z (59)
Δt	pas de discrétisation en temps (114)
ΔH	différence de hauteur piézométrique (77)
ΔH_I	différence de hauteur piézométrique approximée par l'interpolation linéaire du différentiel de niveau d'eau entre les deux réservoirs (91)
ΔP	différence de pression hydraulique (10)
ΔP_I	différentiel de pression approximée par l'interpolation linéaire du différentiel de pression entre les deux faces limites du réseau (106)
ΔP_V	différentiel de pression vrai (106)
ΔT	différence de température (14)
ΔV	différence de potentiel électrique (10)
$\Delta\sigma$	chute de contrainte (18)
Θ	coefficient de couplage thermoélectrique (14)
K_{ij}	coefficients de couplage dans le formalisme de Onsager (11)
Λ^0_i	conductivité électrique molaire ionique par mole d'ions de l'espèce i (100)
Ξ	fonction (14)
Π_p, Π_s, Π_m	conductances hydrauliques du perméamètre, du sable et effectivement mesurée (78)
Σ_S	conductance spécifique de la double couche (100)
Φ_d	potentiel électrique normalisé dans la couche diffuse (98)
X	longueur de Debye (99)
Ω	domaine saturé (56)

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude la plus sincère à ceux sans qui la science expérimentale ne serait qu'une impossibilité brute, à savoir les techniciens et les ingénieurs d'études. Merci, donc, à Jean-Daniel Bernard et Robert Thuizat, pour leurs conseils et leur aide précieuse lors de la mise au point du dispositif expérimental et des électrodes. Je tiens également à rendre un hommage appuyé au personnel administratif qui permet à la mécanique de tourner, notamment à Janine Fischbach, Monique Martiny, Caroline Lazarus et Binta Mesmacque.

Lorsqu'elles ne dissèquent pas la pluie et le beau temps, l'état des finances de la Maison ou les dernières aventures du système informatique, les discussions "inter-étages" permettent parfois de reconsidérer ses propres idées, non sans réticence ni quelque houle, certes, mais toujours, au final, de façon profitable. Merci, conséquemment, à Mathieu Darnet, Pascal Sailhac, Raymond Montigny et, surtout, Jean-Jacques Schott. Merci également – pour les mêmes raisons –, à ceux grâce auxquels les wine-breaks des congrès ou les pauses-café des workshops auront été moins improductifs qu'attendu, en particulier Laurence Jouniaux, Véronique Naudet, Juliette Chastanet et Vincent Artus.

On n'estimera jamais assez l'effet de l'environnement sur l'animal. C'est pourquoi je remercie les chercheurs de l'équipe de Physique des Roches – Thierry Reuschlé, Patrick Baud et Michel Darot –, qui m'auront rendu ces trois ans tout à fait supportables, et même beaucoup plus, de par leurs très grandes qualités scientifiques, par leur commerce agréable et, aussi, par leur humour.

Je remercie sincèrement les membres du jury: Claude Doussan, Guy Marquis et André Revil – lesquels pourraient également figurer au deuxième paragraphe –, ainsi que les deux rapporteurs externes, Pierre Adler et Jacques Zlotnicki, que j'ai forcés à rédiger leur rapport en vitesse (qu'ils veuillent bien accepter encore une fois mes excuses).

Enfin, *last but not least*, je remercie chaleureusement Yves Bernabé et Philippe Ackerer pour m'avoir pris sous leur direction, m'ouvrant des domaines auparavant inconnus. Les cafés pris avec Yves, prétextes à discussion, resteront comme un des moments les plus agréables du travail et comme un des principaux moteurs de la réflexion qui fut nécessaire pour mener les travaux ci-avant là où ils en sont aujourd'hui.

* * *

Je remercie la Région Alsace – en la personne de Adrien Zeller, Président du Conseil régional – et le Centre National de la Recherche Scientifique – en la personne de Alain Nouailhat,

Délégué régional – pour leur intérêt envers mes travaux et pour leur soutien financier; Michel Granet, directeur de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg, et Michel Cara, directeur de l'Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre, pour leur soutien constant et leur confiance.

* * *

On ne peut passer plusieurs années dans le même bureau et faire comme si de rien n'était – les séquelles sont durables. Pour avoir râlé plus souvent qu'à mon tour, pour les avoir sans doute énervés (la réciproque peut être vraie – et cette fois sans doute aucun –, c'est fonction des caractères), je présente ici des excuses de crocodile à Fethi Saïdi, Emmanuelle Klein, Sévi Gbaguidi-Haoré et Sana Amir.

Pour les parties acharnées de belote du vendredi, pour les plaisanteries les plus lamentablement débiles qui puissent être imaginées, pour les discussions épicuriennes sur les vins d'Alsace et la meilleure façon d'accommoder le jarret de porc, je remercie la future élite de la Nation que j'ai pu côtoyer et sur-côtoyer pendant ces années de thèse (auxquelles on peut pour beaucoup rajouter les années d'ingéniorat), à savoir: Mickaël Béhaegel, Mustapha Bouiflane, Nicolas Cuenot et Aurélie Morey, Mathieu Ferry et Maggi Heintz, Jean-François et Sophie Girard, François Ledrappier et Gwenn Peron-Pinvidic, Olivier Loeffler, Gideon Lopes Cardozo, Gilles Pelfrene, Juan-Martin Pi-Alperin, Jérôme et Séverine Vergne. C'est ici l'occasion de le reconnaître: ces gens-là m'auront bien retardé dans mon travail. Mais j'ai œuvré de mon mieux pour leur rendre la pareille; j'ai bon espoir d'y avoir réussi.

* * *

J'aurai également une pensée nostalgique pour les tortues, pour les poissons rouges et les poissons pas rouges, pour le merle et les moineaux, pour les grenouilles et les crapauds, pour la cane, le canard et leurs éphémères rejetons, pour les autres bestioles plus ou moins déterminées qui peuplent le patio du 5-7 rue Descartes, ainsi que pour Marcello, Pat, Seb, Chico et les autres.

* * *

Enfin, merci à mes parents, à mon frère, et à Laurence. Je n'ai pas à dire pourquoi. On le devinera.

Strasbourg, juillet 2004; Saint-Jean-du-Cardonnay, août et septembre 2004