

Titre: Polarisation provoquée spectrale pour la caractérisation géotechnique des sols compactés : Évaluation pratique en laboratoire
Title: Polarisation provoquée spectrale pour la caractérisation géotechnique des sols compactés : Évaluation pratique en laboratoire

Auteur: Carole Kaouane
Author: Carole Kaouane

Date: 2016

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Kaouane, C. (2016). Polarisation provoquée spectrale pour la caractérisation géotechnique des sols compactés : Évaluation pratique en laboratoire [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/2291/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2291/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Michel C. Chouteau, & Philippe Côté
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

POLARISATION PROVOQUÉE SPECTRALE POUR LA CARACTÉRISATION
GÉOTECHNIQUE DES SOLS COMPACTÉS : ÉVALUATION PRATIQUE EN
LABORATOIRE

CAROLE KAOUANE
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
ET
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCES ET
ARCHITECTURE
ÉCOLE CENTRALE DE NANTES

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE MINÉRAL)
JUIN 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

POLARISATION PROVOQUÉE SPECTRALE POUR LA CARACTÉRISATION
GÉOTECHNIQUE DES SOLS COMPACTÉS : ÉVALUATION PRATIQUE EN
LABORATOIRE

présentée par : KAOUANE Carole
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. COURCELLES Benoit, Doctorat, président
M. CHOUTEAU Michel, Ph. D., membre et directeur de recherche
M. CÔTE Philippe, Doctorat, membre et codirecteur de recherche
M. CAMERLYNCK Christian, Doctorat, membre
Mme SCHMUTZ Myriam, Doctorat, membre externe
M. ENKIN Randolph J., Doctorat, membre externe

DÉDICACE

*À tous ceux qui ont su croire en moi,
en continu, et jusqu'au bout...
La réussite, c'est quand on touche le fond,
et qu'on arrive à remonter.*

REMERCIEMENTS

Au cours de mes travaux de thèse, lors des moments difficiles, on a cessé de me répéter que la thèse est un travail personnel. Un travail personnel, lourd et conséquent qui mène au titre de docteur et qui, par la suite m'ouvrira d'autres horizons. Ces 4 dernières années m'ont, en effet, ouvert d'autres horizons et m'ont initiée à une autre manière de voir et de vivre mon environnement de travail. Physiquement, cette thèse s'est déroulée à cheval entre mon poste d'ingénierie des travaux publics de l'état dont je suis titulaire au CEREMA direction territoriale Normandie Centre et ma position d'étudiante au doctorat à l'École Polytechnique de Montréal. Entre deux pays, deux laboratoires, deux cultures, j'ai donc de nombreuses personnes à remercier, des personnes qui m'ont encadrée, des personnes qui m'ont conseillée et certaines qui ont simplement été présentes au bon moment. J'attache aussi une certaine importance à remercier les absents. « Merci aux absents, qui nous lèguent une quête philosophique et le bonheur de remplir le vide de l'existence à notre fantaisie» (Fatou Diome). Ceux, dont j'aurais sincèrement apprécié la participation mais qui n'ont malheureusement pu se joindre à ce projet par concours de circonstances. Il y a aussi eu les abandons, qui ont forcé une certaine autonomie, la création et l'évolution d'un projet très personnel. J'accorde une petite pensée à mes détracteurs, qui sans le vouloir, m'auront rendue plus forte.

Grâce à tous ceux qui ont croisé mon chemin ces dernières années, la thèse de doctorat présentée ici, soutenue en processus de double diplôme entre l'École Polytechnique de Montréal et l'École Centrale de Nantes, encadrée respectivement par Michel Chouteau (EPM) et Philippe Côte (IFSTTAR- ECN), représente pour moi un travail très personnel, une aventure et une plongée dans la philosophie. Je remercie donc Michel et Philippe pour avoir accepté de m'encadrer malgré les procédures administratives un peu compliquées. Michel, merci pour les longues séances sur Skype, nous nous quittons après 8 ans de collaboration, je te dois entièrement ma formation de géophysicienne. Philippe, merci pour m'avoir ouvert les yeux sur ma place dans ce monde délicat et somme toute protocolaire de la recherche en France. Je suis particulièrement touchée par l'élan positif que tu m'as insufflé au cours de la dernière période, délicate, de mes travaux. Au CEREMA, je remercie : Cyrille Fauchard, mon chef d'unité à l'initiative de cette thèse et qui y aura consacré un temps conséquent, Guglielmina Oliveros-Toro ma chef de groupe et très attachée à ce que j'aille au bout de ce projet, Christophe Descatoire, arrivé sur la fin, mais sans qui je ne me serais probablement pas rendue jusqu'au bout. Les techniciens des différents départements m'ont aussi particulièrement dépannée, entre autres, Franck Curot, Marc Dormesnil, Michael Lebas et René Boulay. Et bien sur, Nathalie Leneutre, à qui j'adresse tous mes remerciements pour la machine à café et le

transfert de courrier lors de mes séjours à l'étranger. À l'École Polytechnique de Montréal, je remercie en particulier Manon Leduc du Laboratoire de géochimie analytique, dont je tire en grande partie mes bonnes pratiques de laboratoire, Geneviève Fruhaut en géotechnique, qui m'a fourni documentation, formation, soutien et accès à son laboratoire, Louis Pierre Barrette pour son humour toujours au rendez vous dès 8h. Mes collègues et amis doctorants : Eric (finalement, tu auras défendu avant moi), Yasaman (ne t'inquiètes pas, toi aussi tu t'en sortiras) et Yrro (merci pour les tranches de philosophie pendant la pause café). Merci aussi à Christian Camerlynck, de l'UPMC-Paris VI, qui a répondu présent à chaque fois que j'avais des questions.

Cette thèse a aussi beaucoup avancé grâce à mes rencontres en conférences et à l'étranger. Je remercie profondément Lee Slater, Dimitrios Ntargaliannis et leurs étudiants à Rutgers - University du New Jersey. Ils m'ont formée à la polarisation provoquée spectrale et soutenue lors de mes différentes présentations. Merci à Konstantin Evdokimov et Frank Curatola de la compagnie Ontash & Ermac pour m'avoir fait confiance et prêté leur appareil de démonstration pour ma dernière série de mesures. Merci à Tony Galanis (anciennement IDS North America) pour son soutien et le prêt de son stand en congrès. Merci à Ilan Roth et Lincoln Carr (respectivement Berkeley, CA, et Colorado School of Mines, CO) pour l'encadrement philosophique et le soutien psychologique. Ben Bloss et Bob Horton de l'USGS, Denver (CO) qui auront écouté patiemment la présentation mes travaux et inspiré la mise en forme des conférences.

Je remercie profondément le jury pour accepter d'évaluer mes travaux.

À mes nombreux colocataires aux cours de ces 4 dernières années parsemées de déménagements, à mes amis anciens et récents, et aux inconnus qui m'ont encouragée entre deux avions. À Montréal et à Rouen, villes toutes deux surprenantes à leur façon. On oublie toujours des personnes, alors je vais remercier La Vie, car vous en faites tous partie.

RÉSUMÉ

Ce travail s'inscrit dans la recherche d'alternatives aux méthodes nucléaires pour le contrôle du compactage des sols de terrassement. La mesure de la conductivité complexe par la polarisation provoquée spectrale (PPS) présente un certain potentiel de par sa sensibilité à l'interface minéral/électrolyte, au réseau poreux, à l'état de saturation et à la composition de l'électrolyte.

La mise au point d'un montage expérimental atteignant une précision sur la phase inférieure à 1 mrad s'est faite en deux étapes. On a tout d'abord expliqué les effets parasites causés par les électrodes sur le passage du courant dans la première cellule de mesure. Ces effets sont reproduits par modélisation en considérant la contribution de l'impédance de surface.

Un second porte-échantillon simple et pratique d'utilisation est ensuite conçu pour réaliser les mesures sur des échantillons de sol non saturés. Les électrodes de potentiel non polarisables Ag-AgCl, fabriquées avec une solution de KCl saturée gélifiée par l'agar, montrent un potentiel propre faible et stable sur plusieurs semaines. Du gel d'agar, un matériau non-polarisable aux propriétés physiques peu connues, assure la conduction du courant dans l'échantillon, ce qui permet l'espacement nécessaire entre les électrodes de courant et les électrodes de potentiel, sans perturber le degré de saturation des échantillons. On évalue son comportement électrique dans le temps et sa contribution à la mesure.

Le porte-échantillon ainsi caractérisé est alors utilisé pour réaliser des mesures PPS sur un limon naturel (groupe N) et son équivalent traité avec 1% de chaux et 5% de ciment (groupe T), compactés à différents degrés. Les deux milieux montrent des spectres de conductivité complexe très distincts. La réponse PPS en phase du groupe N est comprise entre 0.1 Hz et 100 Hz alors que le groupe T montre aussi une réponse aux plus basses fréquences (<100 mHz). Alors que la phase augmente avec la saturation pour le groupe N, elle diminue pour le groupe T. Le gel d'agar semble modifier le degré de saturation du groupe N, et non celui du groupe T. La chargeabilité obtenue par la décomposition de Debye (DD) augmente avec la saturation pour les échantillons N et diminue pour les échantillons T. La fréquence moyenne obtenue décroît avec la désaturation pour le groupe T et ne montre aucune dépendance pour le groupe N. Le groupe N ne suit aucun modèle décrit dans la littérature. Le spectre des échantillons T varie avec la durée de cure et l'observation de la distribution des temps de relaxation semble permettre le suivi de l'évolution du réseau poreux. Bien qu'on ne distingue pas de relations évidentes entre le compactage et la réponse PPS, la PPS semble être un outil envisageable pour le suivi des réactions et de la stabilisation des sols traités.

ABSTRACT

This work aims to propose an alternative to nuclear probes for the quality control of soil compaction when implementing road foundations. Spectral Induced Polarization (SIP) shows a great potential because of its sensitivity to the mineral/electrolyte properties, the porous network, the degree of saturation and the electrolyte composition.

We made two attempts to set up an experimental design with phase accuracy below 1 mrad on the measurements. Our first sample holder led us to explain parasitic effects introduced by metal ring electrodes located on the current path. We could reproduce those effects using numerical modeling by considering the contribution of the surface impedance of the electrodes.

Then, we designed a simple sample holder to perform SIP measurements on unsaturated soils samples. Potential electrodes are non-polarizable Ag-AgCl electrodes. Built with jellified KCl saturated solution; their self-potential is low and stable in time. We used agar gel as a non-polarizable electrical buffer to allow the separation of potential and current electrodes and to ensure the current conduction in the sample, without increasing its degree of saturation. We evaluated the electrical behaviour of the gel with time and its contribution to the measurements.

Once we characterized the sample holder, we performed SIP measurements on two groups of samples at different compaction levels. Group N is made from a silty loam and group T is from the same loam treated with 1% lime and 5% cement. Groups show distinct complex conductivity spectrums. SIP phase responses of group-N samples are observable between 0.1 Hz and 100 Hz, while group-T samples also show a low frequency effect (<100 mHz). The phase increases with an increase in saturation for group N and with a decrease in saturation for group T. The gel affects the degree of saturation of group-N samples during the measurements, which is not the case for group-T samples. Debye decomposition is applied. Group-N samples show an increase of total chargeability M with an increase in saturation and no dependence of the mean frequency on saturation, while group-T samples show a decrease of M and an increase of the mean frequency with an increase in saturation. Group-N spectrum does not correspond to any model described in the literature. Group-T sample spectrum varies with time and the observation of the relaxation time distribution seems to allow the monitoring of the porous network evolution. We could not observe obvious relationships between the compaction degree and the SIP response. Nevertheless, we believe SIP could help monitoring reactions and stabilization in the treated soils.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxi
LISTE DES ANNEXES	xxv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 CONTEXTE	4
2.1 Les sols : définitions et approches géotechniques	4
2.1.1 Description	4
2.1.2 Paramètres représentatifs	8
2.1.3 Compactage	10
2.1.4 Domaine d'étude	17
2.2 Mesure <i>in-situ</i> de la densité sèche et de la teneur en eau massique	18
2.2.1 Sondes nucléaires	18
2.3 Les méthodes électriques et électromagnétiques (E&EM)	21
2.3.1 Principe	21
2.3.2 Conduction et polarisation dans les sols	23
2.3.3 Techniques	28
2.3.4 Techniques normalisées	32
2.3.5 Potentiel de développement	35
CHAPITRE 3 LA PPS ET SON APPLICATION EN LABORATOIRE : REVUE DE	

LITTERATURE	39
3.1 L'effet PP	40
3.1.1 Bref historique	40
3.1.2 Paramètres de mesure	42
3.1.3 PP et PPS	45
3.2 Mécanismes	46
3.2.1 Double Couche Electrique (DCE)	46
3.2.2 Polarisation	47
3.3 Dépendance en fréquence	49
3.3.1 Modèles de dispersion	50
3.3.2 Équivalence en circuit électrique	53
3.4 Lien avec la structure du sol	55
3.4.1 Conductivité de surface	56
3.4.2 Influence de la surface par volume de pores S_{por}	57
3.4.3 Dépendance en salinité	58
3.4.4 Dimensions caractéristiques	59
3.4.5 Influence de la saturation	60
3.5 PPS en laboratoire	63
3.5.1 Montage 4 points ou 2 points ?	65
3.5.2 Géométrie	65
3.5.3 Électrodes	66
3.5.4 Applications aux milieux non saturés	70
3.5.5 Conditions expérimentales	73
3.6 Discussion	74
3.6.1 Application au compactage	74
3.6.2 La mesure	75
3.7 Conclusion	76
CHAPITRE 4 MESURES PPS EN LABORATOIRE	77
4.1 Préambule	77
4.2 Système et Porte-échantillon	77
4.2.1 Système de mesure	77
4.2.2 Cellule de mesure	78
4.3 Électrodes Ag-AgCl	80
4.3.1 Principes	80
4.3.2 Préparation des électrodes	81

4.3.3	Contamination du milieu et stabilité des électrodes	82
4.4	Caractérisation de la cellule de mesure	84
4.5	ARTICLE 1 : ELECTRICAL PROPERTIES OF AGAR GEL USED IN SPECIAL INDUCED POLARIZATION MEASUREMENTS	87
4.5.1	Introduction à l'article	87
4.5.2	Article soumis au Journal of Applied Geophysics le 9 decembre 2015 .	87
4.5.3	Principales conclusions de l'article	103
4.6	Premiers tests sur échantillons	103
4.6.1	Préparation des échantillons	106
4.6.2	Mesures	107
4.6.3	Echantillon W4-S3 : variations de position et de température	107
4.6.4	Tests de conditionnement	108
4.7	Synthèse	111
4.7.1	Résumé	111
4.7.2	Améliorations	112
CHAPITRE 5	EXPERIMENTATION SUR SOLS DE TERRASSEMENT	114
5.1	Description des échantillons	114
5.1.1	Caractéristiques	114
5.1.2	Mise en place	117
5.1.3	Détermination du protocole de mesure	119
5.1.4	Validation et adaptation du protocole	122
5.2	Résultats	125
5.3	Échantillons naturels : influence de la saturation	128
5.4	Échantillons traités : Influence de la durée de cure et de la saturation	133
5.5	Décomposition de Debye	137
5.5.1	Chargeabilité versus saturation	141
5.5.2	Observation de la période de relaxation τ	144
5.5.3	Distribution de la taille des pores	146
5.6	Analyse	148
5.6.1	Synthèse	148
5.6.2	Mécanismes	151
5.7	Conclusion	156
CHAPITRE 6	CONCLUSION GÉNÉRALE	157
6.1	Synthèse des travaux	157
6.2	Limitations	160

6.3 Améliorations futures	162
RÉFÉRENCES	163
ANNEXES	177
ARTICLE 2 : CONTRIBUTION OF POTENTIAL ELECTRODES IN SIP MEASUREMENTS : AN INVESTIGATION THROUGH THE SURFACE IMPEDANCE . .	212

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Dénomination des particules en fonction du diamètre passant	5
Tableau 2.2	Domaine de validité de propriété des sols considérés dans le cadre de cette étude.	17
Tableau 2.3	Propriétés typiques des différents composants du sol.	23
Tableau 2.4	Profondeur d'investigation en onde directe dans le sol (DGW) évaluée par Galagedara <i>et al.</i> , 2005, tableau 3, par méthodes numériques. . .	30
Tableau 2.5	Ordres de grandeur des volumes en jeu.	36
Tableau 3.1	Description de montages avec études de variation de la saturation. . .	72
Tableau 3.2	Prédictions selon le modèle "idéaliste" de Schmutz <i>et al.</i> (2010) dans le cas d'une granulométrie uniforme de diamètre D	74
Tableau 4.1	Mixtures of agar.	95
Tableau 4.2	Résumé des tests de conditionnement en laboratoire	111
Tableau 5.1	Caractéristiques des différents lots d'échantillons mis en place. . . .	116
Tableau 5.2	Validation des valeurs de porosité et de saturation estimées pour les échantillons à partir des mesures de teneur en eau volumique à la fin de l'expérimentation	119
Tableau 5.3	Variation de la saturation et de la conductivité à 1 Hz sur les 5 h de mesure pour les échantillons N, et estimation de la variation du degré de saturation pour les échantillons T.	123
Tableau 5.4	Échantillons N : Paramètres de modèle obtenus pour W-S et Rev représentés à la figure 5.14.	131
Tableau 5.5	Échantillons N : paramètres de modèles obtenus pour la variation de la partie imaginaire en fonction de la saturation et la correspondance de ce modèle avec les données de N15	132
Tableau 5.6	Échantillons traités : paramètres obtenus pour les modèles de partie réelle pour la partie imaginaire.	137
Tableau 5.7	Paramètres de régression obtenus pour les chargeabilités des échantillons N et T.	144
Tableau E.1	Liste des mesures réalisées avec les mesures de sonde de conductivité associées.	248
Tableau E.2	Exploitation des mesures. La variation de conductivité avec les électrodes DE est négligeable.	249

Tableau E.3	A2 : Suivi de l'évolution de la conductivité et de la température lors du refroidissement du gel autour de la sonde.	261
Tableau E.4	A3 : Suivi de l'évolution de la conductivité et de la température lors du refroidissement du gel autour de la sonde.	262
Tableau E.5	A4 : Suivi de l'évolution de la conductivité et de la température lors du refroidissement du gel autour de la sonde.	263
Tableau E.6	Suivi de la conductivité du gel avec la sonde de conductivité	268
Tableau E.7	Pesée de la cellule.	268
Tableau E.8	Liste des mesures sur A6	270
Tableau E.9	Test des sondes sur eau déionisée	278
Tableau E.10	Test des sondes sur eau du robinet	278
Tableau E.11	Description des mélanges réalisés pour les tests à la sonde.	280
Tableau F.1	Tableau des caractéristiques des éprouvettes mises en place.	287
Tableau F.2	Mesures de teneur en eau massique avant et après mesure ainsi que des masses mises en place.	288
Tableau F.3	Valeurs de ϕ et s_w estimées à partir des mesures de géotechnique présentées au tableau F.2.	289
Tableau F.4	Valeurs de résistance de contact pour quelques mesures sur billes de verre.	296
Tableau F.5	Valeurs associées aux mesures du test de variations en position.	298
Tableau F.6	Temps de conditionnement et temps en cellule pour les mesures sur échantillon avec objectif $w = 4\%$	309
Tableau F.7	Temps de conditionnement et temps en cellule pour les mesures sur les échantillons avec objectif $w = 8\%$	313
Tableau F.8	Sommaire sur les tests de conditionnement en laboratoire	321
Tableau F.9	Comparaison entre les valeurs calculées de la loi d'Archie et les valeurs à 1 Hz retenues.	322

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Illustration de la double couche électrique (extrait de Revil, 1999)	6
Figure 2.2	Particules élémentaires argileuses : schémas, spécifications et arrangements	7
Figure 2.3	Assemblages et arrangements possibles dans les sols	8
Figure 2.4	Courbe Proctor dans le cas du limon A1 utilisé par Beck (2008)	12
Figure 2.5	Détermination de la classe de sol en fonction du pourcentage de fines passant et de la VBS (ou de l' I_P).	14
Figure 2.6	Critères pour quelques classes de sols extraits du GTR (SETRA-LCPC, 1992)	16
Figure 2.7	Principe de la sonde à neutrons	19
Figure 2.8	Principe du gammadensimètre	20
Figure 2.9	Évolution et proposition des différents phénomènes de polarisation le long de la bande de fréquence (extrait de Revil, 2013b).	25
Figure 2.10	Méthodes électriques et électromagnétiques envisageables dans la gamme de fréquences 0-10 GHz.	28
Figure 2.11	TDR : Schéma et Principe	33
Figure 2.12	EDG : Principe et illustration	34
Figure 2.13	SDG : Principe et illustration	35
Figure 3.1	Illustration de la mesure PP et PPS.	43
Figure 3.2	Schématisation de la double couche électrique	47
Figure 3.3	Polarisations électrochimiques considérées.	49
Figure 3.4	Types I et II (extrait de Revil, 2012)	50
Figure 3.5	Représentation des modèles Pelton et Cole-Cole	52
Figure 3.6	Circuits électriques équivalents pour les modèles Pelton et C-C.	54
Figure 3.7	Modèle de Dias	55
Figure 3.8	Évolution schématique de l'ensemble élémentaire polarisable en fonction de la saturation	62
Figure 3.9	Principe de la mesure PPS	64
Figure 3.10	Mesures faites avec différents types d'électrode et densités de courant	67
Figure 3.11	Influence sur la phase pour différents types d'électrodes et différentes positions lors de mesures sur électrolyte à 39,5 μ S/m (Extrait de Ulrich et Slater, 2004).	67

Figure 3.12	Tests réalisés par Vanhala et Soininen (1995) pour montrer l'erreur sur la phase en fonction de l'inclinaison des électrodes.	68
Figure 3.13	Reflexion sur l'impédance au contact d'une électrode de potentiel et sur le montage approprié (Extraits de Schwan, 1968).	69
Figure 3.14	Deux montages pour des études en conditions non-saturées.	71
Figure 4.1	Cellule : schéma et montages.	79
Figure 4.2	Électrodes Ag-AgCl version liquide et version Agar.	82
Figure 4.3	Différence de potentiel mesurée lors du test de branchement de la référence avec deux types d'électrodes.	83
Figure 4.4	Suivi de la dernière série d'électrodes	84
Figure 4.5	Validation du coefficient géométrique et vérification des effets aux électrodes.	85
Figure 4.6	Électrode sèche dans le passage du courant	86
Figure 4.7	Comparison of the resistance for the grocery agar and the chemical agar.	91
Figure 4.8	Sketch of the sample holder showing the buffer chambers and the sample.	92
Figure 4.9	Complex conductivity measurements observed for samples A2 and A6 with time after setting.	93
Figure 4.10	Electrical behavior of the different mixtures with time.	94
Figure 4.11	Temperature and agar mixture	96
Figure 4.12	Conductivity vs temperature, measured with the YSI Probe for M1, M2 and M3.	96
Figure 4.13	Ratio of modelled sample conductivity over true sample conductivity versus agar conductivity according to position of electrodes.	97
Figure 4.14	Complex conductivity measured using GE and DE electrodes on mixture A6.	98
Figure 4.15	Horizontal-vertical test with the sample holder.	100
Figure 4.16	Test in temperature.	101
Figure 4.17	Présentation du matériel et de la procédure de compactage du milieu dans les éprouvettes.	105
Figure 4.18	Pesée du moule avant et après la mise en place de l'échantillon.	106
Figure 4.19	Conditionnement de sol dans le laboratoire où auront lieu les mesures.	108
Figure 4.20	Résumé des mesures à $w = 4\%$	109
Figure 4.21	Sommaire pour les mesures à $w = 8\%$	110
Figure 5.1	Granulométrie du limon utilisé	115
Figure 5.2	Courbes Proctor et objectifs de mise en place des différents lots	116
Figure 5.3	Mise en place des échantillons par presse mécanique.	118

Figure 5.4	Test de répétabilité avec l'échantillon N15.	120
Figure 5.5	Échantillon T15 : mesures 3 à 7.	121
Figure 5.6	Échantillon T14 : mesures 1 à 7.	122
Figure 5.7	Visualisation de l'évolution de l'amplitude, de la phase et de la partie imaginaire sur les 5h de mesure pour quelques échantillons naturels des échantillons	124
Figure 5.8	Réponses PPS caractéristiques pour le groupe N et le groupe T.	125
Figure 5.9	Observation de la partie imaginaire correspondant à la figure 5.8	126
Figure 5.10	Observation des parties réelles et imaginaires à une fréquence en fonction de la saturation estimée à la mise en place.	127
Figure 5.11	Ech N15 : observation de la désaturation sur l'amplitude et la phase.	128
Figure 5.12	Observation de la désaturation sur l'ensemble du lot 5, groupe N	129
Figure 5.13	Influence de la saturation sur les échantillons N1 à N14.	130
Figure 5.14	Influence de la saturation sur les échantillons N : régressions	132
Figure 5.15	Influence de la durée de cure sur les échantillons T14 et T15.	134
Figure 5.16	Influence de la saturation : échantillons T8 et T14	135
Figure 5.17	Observation des mesures sur le groupe T en fonction de la saturation	137
Figure 5.18	Exemple de décomposition de Debye sur échantillons naturels	139
Figure 5.19	Exemple de décomposition de Debye sur échantillons traités	140
Figure 5.20	Chargeabilité en fonction de la saturation : échantillons N	142
Figure 5.21	Chargeabilités en fonction de la saturation : échantillons T.	143
Figure 5.22	τ en fonction de la saturation pour les échantillons N	145
Figure 5.23	τ en fonction de la saturation pour les échantillons T.	146
Figure 5.24	Influence de la durée de cure sur la période de relaxation.	146
Figure 5.25	Évolution de la RTD dans le cas de la désaturation de N15	147
Figure 5.26	Évolution de la RTD dans le cas de la cure de T14	147
Figure 5.27	Caractéristiques des différents lots pour le sol naturel (cercles) et pour le sol traités (carrés) dans le plan Proctor et dans le plan (s_w, ϕ)	149
Figure 5.28	$M, M_{exp}, M_n, M_{n,exp}$ pour tous les échantillons de l'étude	150
Figure 5.29	f_0 pour tous les échantillons de l'étude	151
Figure 5.30	Représentation schématique de la structure des échantillons naturels . .	153
Figure 5.31	Structure d'un limon traité à la chaux et au ciment	154
Figure 5.32	Représentation schématique de la structure des échantillons naturels.	155
Figure A.1	Influence de l'écriture de F	184
Figure A.2	Application du modèle de Schmutz <i>et al.</i> (2010) pour l'observation de la phase.	184

Figure A.3	Types I et II d'après Revil (2012)	187
Figure A.4	Polarisation de membrane (Extrait de Bücker & Hördt, 2013)	191
Figure A.5	Paramétrisation de Bücker et Hördt (2013)	194
Figure A.6	Paramétrisation de Titov <i>et al.</i> (2004)	196
Figure A.7	Changement de géométrie du problème vu par le courant dans le cas où on néglige totalement l'interface air/électrolyte.	197
Figure B.1	Systèmes à travers la littérature	199
Figure B.2	Schéma électrique pour la mesure PPS, extrait de Zimmermann <i>et al.</i> (2008)	200
Figure B.3	Montage de la cellule avec le Fuchs et le SP200	203
Figure B.4	Comparaison de mesures réalisées avec le Fuchs et avec le SP200, eau déionisée	205
Figure B.5	Comparaison de mesures réalisées avec le Fuchs et avec le SP200, eau du robinet	206
Figure E.1	Tests sur la position de la référence sur une résistance test de 400 Ω	236
Figure E.2	Différents types d'électrodes de courant testées.	237
Figure E.3	Largage d'ions dans l'électrolyte par l'électrode de cuivre.	237
Figure E.4	Électrodes Ag-AgCl version liquide et version Agar.	238
Figure E.5	Test sur la position de référence avec deux types d'électrodes.	239
Figure E.6	Différence de potentiel mesurée lors du test de référence	241
Figure E.7	Première série d'électrodes : différence de potentiel évaluée pendant la mesure et suivi des électrodes	242
Figure E.8	Suivi de la seconde série d'électrodes	243
Figure E.9	Suivi de la dernière série d'électrodes	244
Figure E.10	Montage avec la sonde de conductivité	245
Figure E.11	Suivi de la contamination par électrolyte.	245
Figure E.12	Électrodes neuves (1-2) GE et (3-4) CE.	246
Figure E.13	Observation du contact GE et DE avec le fluide.	247
Figure E.14	Montage avec la sonde de conductivité	247
Figure E.15	Comparaison des électrodes GE, CE et DE fabriquées pour l'étude 2 de contamination.	250
Figure E.16	Mesures sur le gel d'agar A6 (4% agar OXOID et solution de KCl à 18 mS/m).	250
Figure E.17	Comparaison DE et CE pour la mesure sur différents milieux.	251
Figure E.18	Électrodes après 45 jours d'utilisation	252
Figure E.19	Préparation et mise en place de l'agar	255

Figure E.20	Apparition de ressuage de l'agar dans les premiers jours d'utilisation	256
Figure E.21	Comparaison visuelle de l'état de l'agar après passage à l'étude pendant 24 h à 60°C.	256
Figure E.22	Comparaison de l'état de surface de l'agar avant et après la mesure	257
Figure E.23	Comparaison rapide de l'agar de cuisine et l'agar de chimie	258
Figure E.24	Évolution d'une coupelle d'agar laissée à l'air libre.	259
Figure E.25	A1	260
Figure E.26	A2	261
Figure E.27	A3	262
Figure E.28	A4	263
Figure E.29	Évolution temporelle de la conductivité à 1 Hz pour les gels A1 à A4.	264
Figure E.30	Gel chaud	266
Figure E.31	Gel Refroidi	267
Figure E.32	Suivi avec DE	271
Figure E.33	Suivi avec GE	272
Figure E.34	A6. Répétabilité GE : Jour 3 et Jour 6.	273
Figure E.35	A6. Répétabilité GE : Jour 7	274
Figure E.36	A6. Répétabilité GE : Jour 8.	275
Figure E.37	Répétabilité GE : Jour 9.	276
Figure E.38	Répétabilité GE : Jour 10.	277
Figure E.39	Préparation des mélanges et coulage dans les sondes.	279
Figure E.40	Refroidissement sous plusieurs angles.	280
Figure E.41	Refroidissement, caractéristiques visuelles.	280
Figure E.42	Phase 1 : M1	281
Figure E.43	Phase 1 : M2	282
Figure E.44	Phase 1 : M3	282
Figure E.45	Phase 2 : M1.	282
Figure E.46	Phase 2 : M2.	283
Figure E.47	Phase 2 : M3.	283
Figure E.48	Synthèse des mesures Phase 1	284
Figure E.49	Synthèse des mesures Phase 2	284
Figure E.50	Régression linéaire pour les trois mélanges.	285
Figure F.1	Essai Proctor réalisé sur le sable de silice de Temisca	289
Figure F.2	Représentation non conventionnelles de l'essai proctor et des points de mesure associés.	290
Figure F.3	Mesures sur billes de verre.	291

Figure F.4	Sable de silice mis en place avec 3% de teneur en eau massique et eau du robinet	293
Figure F.5	W4-S1 : Sable de silice implémenté avec 4% de teneur en eau massique et eau du robinet.	294
Figure F.6	W4-S2 : Sable de silice mis en place avec 4% de teneur en eau massique et eau du robinet	295
Figure F.7	W4-S3 : tests H-V en totalité.	299
Figure F.8	W4-S3 : tests H-V sans H1 et V1.	301
Figure F.9	Test H-V moyennes sur 5 jours	302
Figure F.10	Schémas électriques équivalents simples pour expliquer la différence d'impédance mesurée en modes H et V.	302
Figure F.11	Vue simplifiée de l'ensemble des impédances à prendre en compte.	302
Figure F.12	Mesure de la température avec capteur infrarouge.	303
Figure F.13	Expérience avec changement de température : cycle de mesure avec la mesure H6 en référence.	304
Figure F.14	Évolution de la température et de la conductivité à 1Hz en fonction du temps.	306
Figure F.15	Évolution de conductivité à 11 mHz en fonction de la température.	307
Figure F.16	Phase et amplitude observées dans le plan (freq, T)	308
Figure F.17	W4-S4.	310
Figure F.18	W4-S5	311
Figure F.19	W4-S6	312
Figure F.20	W8-S1	315
Figure F.21	W8-S2	316
Figure F.22	W8-S3	317
Figure F.23	W8-S4	318
Figure F.24	W8-S5	319
Figure F.25	W8-S6	320
Figure H.1	Suivi de l'agar sur 8 jours.	328
Figure H.2	Passage de 18°C à 20 °C.	329
Figure H.3	Comparaison entre les mesures avec une tension de 1 V et de 0.1 V.	330
Figure H.4	Comparaison entre les différents mélanges d'agar réalisés.	331
Figure H.5	Premiers tests avec l'échantillon N15.	332
Figure H.6	Échantillon N14	333
Figure H.7	Échantillon N12	334
Figure H.8	Échantillon N13	335

Figure H.9	Échantillon N11	336
Figure H.10	Échantillon N10	337
Figure H.11	Échantillon N9	338
Figure H.12	Échantillon N8	339
Figure H.13	Échantillon N7	340
Figure H.14	Échantillon N6	341
Figure H.15	Échantillon N5	342
Figure H.16	Échantillon N4	343
Figure H.17	Échantillon N3	344
Figure H.18	Échantillon N2	345
Figure H.19	Échantillon N1	346
Figure H.20	Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 1	347
Figure H.21	Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 2	348
Figure H.22	Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 3	349
Figure H.23	Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 4	350
Figure H.24	Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 5	351
Figure H.25	DD échantillons naturels Lot 1	352
Figure H.26	DD échantillons naturels Lot 2	352
Figure H.27	DD échantillons naturels Lot 3	353
Figure H.28	DD échantillons naturels Lot 4	353
Figure H.29	DD échantillons naturels Lot 5	354
Figure H.30	Lot 5 traités : T15 et T14	355
Figure H.31	Lot 4 traités : T11 et T12	356
Figure H.32	Lot 3 traités : T8 et T9	357
Figure H.33	Lot 2 traités : T6 et T5	358
Figure H.34	Lot 1 traités : T1 à T3	359
Figure H.35	Echantillons Traités DD Lots 1 à 5	360
Figure H.36	Echantillons Traités DD JC1 et Sat 2	361

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFNOR	Agence Française de Normalisation
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer Emmet & Teller
BF	Basses Fréquences
CC	Cole Cole
CPA	Constant Phase Angle
CPE	Constant Phase Element
CCR	Capacitively Coupled Resistivity
DD	Décomposition de Debye
DCE	Double Couche Electrique
DL	Diffuse Layer
EDL	Electrical Double Layer
EM	Électromagnétique
E&EM	Électrique et électromagnétique
EMI	Electromagnetic Induction
EPM	École Polytechnique de Montréal
ERT	Electrical Resistivity Tomography
GPR	Ground Penetrating Radar
HF	Hautes Fréquences
LNP	Long Narrow Pores
LRR	Laboratoire Régional de Rouen
MICP	Mercury Injection Capillary Pressure
MW	Maxwell-Wagner
OP	Optimum Proctor
PP	Polarisation Provoquée
PPDF	Polarisation Provoquée en Domaine Fréquentiel
PPDT	Polarisation Provoquée en Domaine Temporel
PPS	Polarisation Provoquée Spectrale
PSD	Pore Size Distribution
RTD	Relaxation Time Distribution
SIP	Spectral Induced Polarization
SL	Stern Layer
SLP	Stern Layer Polarization

SNP	Short Narrow Pores
TDR	Time Domain Reflectometry
VBS	Valeur au Bleu de Méthylène
VER	Volume Elementaire Représentalif
α	tortusité [1]
β	mobilité ionique [$\text{m}^2/(\text{Vs})$]
β_S	mobilité ionique équivalente [$\text{m}^2/(\text{Vs})$]
β_{\pm}^S	mobilité ionique pour cation (+) ou anions (-) dans la couche de Stern [$\text{m}^2/(\text{Vs})$]
β_{\pm}	mobilité ionique pour cation ou anions dans l'électrolyte "libre" [$\text{m}^2/(\text{Vs})$]
D_{max}	diamètre maximale de la distribution de taille de particule [m]
d	diamètre d'une particule solide (terme générique) [m]
d_{50}	diamètre médian (passant à 50%) [m]
d_{10}	diamètre passant à 10% [m]
d_{60}	diamètre passant à 60% [m]
C_u	coefficent d'uniformisation
λ_D	longueur de Debye [m]
κ	constante diélectrique [1]
ε_0	permittivité du vide $8.84 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
k_B	constante de Boltzman $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
T	température [K]
C_f	concentration ionique du fluide mol/m ³
e	charge élémentaire $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
N_A	nombre d'Avogadro $6.022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$
F_A	nombre de Faraday 96500 C/mol
η	viscosité dynamique de l'eau [Pas]
γ	masse volumique [kg/m ³]
γ_d	masse volumique sèche [kg/m ³]
γ_s	masse volumique des particules solides [kg/m ³]
θ	teneur en eau volumique [1]
ϕ	porosité [1]
w	teneur en eau massique [1]
s_w	degré de saturation [1]
s_w^c	degré de saturation au seuil de percolation [1]
S_{sa}	surface spécifique [m ² /kg]

S_{por}	surface par unité de pore [m ⁻¹]
ω	fréquence angulaire [rad ⁻¹]
σ	conductivité électrique macroscopique [S/m]
ε	permittivité diélectrique macroscopique [F/m]
ε_w	permittivité diélectrique de l'eau [F/m]
σ_w	conductivité électrique de l'électrolyte [S/m]
K	facteur géométrique du dispositif [m ⁻¹]
Z	impédance [Ω]
φ	déphasage mesuré [rad]
M	chargeabilité [1]
FE	effet de fréquence (Frequency effect) [1]
ρ	résistivité électrique [Ω.meter]
ρ_∞	résistivité électrique à haute fréquence [Ω.m]
ρ_0	résistivité électrique à très basse fréquence (courant continu) [Ωm]
σ_0	conductivité électrique à haute fréquence [S/m]
σ_∞	résistivité électrique à très basse fréquence (courant continu) [S/m]
τ	période de relaxation (terme générique) [s]
τ_{CC}	période de relaxation associée au modèle CC [s]
τ_{DD}	période de relaxation moyenne obtenue avec la DD [s]
τ_P	période de relaxation associée au modèle Pelton [s]
m_t	chargeabilité totale obtenue avec la DD [1]
m_n	chargeabilité DD normalisée [S/m]
M_n	chargeabilité normalisée associée au modèle CC [S/m]
σ_{el}	conduction dans l'électrolyte [S]
σ_s^*	conductivité de surface [S/m]
σ_s^0	limite asymptotique de la conductivité de surface en DC [S/m]
σ_s^∞	limite asymptotique de la conductivité de surface en HF [S/m]
Λ	diamètre dynamique de pore [m]
Σ_s	conductivité spécifique de surface [S]
Σ^D	conductivité spécifique de surface associée à la couche diffuse [S]
Σ^S	conductivité spécifique de surface associée à la couche de Stern [S]
Σ^{H^+}	conductivité spécifique de surface associée au transfert de Proton [S]
f	coefficient de partition (repartition des ions entre SL et DL [1]
Q_V	excès de charge par unité de volume de pore [C/m ³]
\bar{Q}_V	quantité de charges du pore contenues dans la couche diffuse [C/m ³]
Q_S	densité surfacique de charges [C/m ²]

CEC	capacité d'échange cationique meq/g
F	facteur de forme, porosité connectée de la loi d'Archie
F_{mn}	facteur de forme, porosité connectée déterminée avec l'utilisation de m_n [1]
D_i	coefficent de diffusion des cations dans la couche de Stern [m ² /s]
φ_m	potentiel moyen dans la phase liquide (proche de la surface) [V]
ζ	zeta potentiel $\varphi_d = \zeta$ (Pride, 1994)
L	longueur (terme générique) [m]
E_0	énergie d'activation
v_β	facteur de compensation linéaire en température [K ⁻¹]
q_i	charge de l'espèce ionique i [C]
a_H	rayon hydrodynamique (de l'espèce ionique) [m]
Γ_i^S	densité surfacique de sites occupée par l'espèce i dans la couche de Stern [/m ²]
Γ_i^d	densité surfacique de sites occupée par l'espèce i dans la couche diffuse [/m ²]
t_\pm^f	nombre d'Hittorf dans l'électrolyte $t_+^f = 1 - t_-^f$ [1]
t_\pm^S	nombre d'Hittorf dans la couche de Stern [1]
m	exposant de cémentation [1]
$c_{p,n}$	concentration des cations (n) ou anions (p) [mol/m ³]
$D_{p,n}$	coefficent de diffusion ionique des cations (n) ou anions (p) [m ² /s]

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	MODÈLES DE POLARISATION : SLP VERSUS MEMBRANE	177
Annexe B	COMPARAISON FUCHS VS SP200	198
Annexe C	PSIP VS FUCHS : USER REVIEW	208
Annexe D	ARTICLE 2 : CONTRIBUTION OF POTENTIAL ELECTRODES IN SIP MEASUREMENTS : AN INVESTIGATION THROUGH THE SURFACE IMPEDANCE	212
Annexe E	SUIVI ELECTRODES ET PREMIER TESTS AVEC LE GEL D'AGAR	235
Annexe F	PREMIERES MESURES SUR ECHANTILLONS	286
Annexe G	DECOMPOSITION DE DEBYE	323
Annexe H	COMPLÉMENT CHAPITRE 5 : MESURES SUR LIMON NATUREL ET TRAITÉ	327

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La densification des sols, appelée compactage, est un besoin primordial en génie civil pour la pérennité des structures. Un mélange adéquat d'eau et de particules solides, compacté avec une énergie appropriée, assure à la structure une cohésion et une capacité portante suffisante. Des normes de mise en place et de contrôle doivent être appliquées pour valider le travail des entrepreneurs. Dans le cas des travaux de terrassement de chaussée, la mise en place est basée sur l'essai Proctor, qui permet de déterminer le mélange adéquat de particules solides et d'eau nécessaire pour atteindre une densification maximale. Actuellement, le contrôle *in-situ* du compactage est réalisé via l'utilisation de sondes nucléaires. Ces sondes fonctionnent avec des sources radioactives. Leur gestion administrative, leur entretien, leur stockage, leur transport et leur utilisation présentent des contraintes techniques et logistiques importantes ainsi qu'un risque pour l'utilisateur et l'environnement. Ces sondes sont utilisées depuis les années 60 et elles sont pleinement reconnues par la communauté géotechnique. Elles fournissent des résultats quantitatifs précis sous réserve d'une calibration adéquate. Toutefois, les contraintes associées nous amènent à prévoir leur retrait du domaine dans les prochaines années.

Les méthodes électriques et électromagnétiques, issues du domaine de la géophysique, sont des méthodes d'auscultation pouvant être déployées depuis la surface, non destructives et peu invasives pour la plupart. Développées principalement pour l'exploration des ressources naturelles depuis le début du XXème siècle, elles ont progressivement été utilisées et améliorées pour des applications géo-environnementales. Dans le domaine du génie civil, leur application est limitée à la détection et localisation de contrastes dans les propriétés des structures, comme la détection d'eau, de vides, de contamination.... Elles sont de bons outils de pré-diagnostic mais le passage à des résultats quantitatifs permettant l'évaluation de procédés géotechniques reste encore à réaliser. Le travail présenté dans cette thèse repose sur la question :

Est-il possible de proposer une alternative aux méthodes nucléaires pour l'évaluation du compactage à l'aide des méthodes électriques et électromagnétiques ?

Les objectifs principaux sont alors :

1. Identifier une technique et une méthode à travers les méthodes électriques et électromagnétiques pouvant potentiellement remonter aux mêmes paramètres que les sondes nucléaires pour évaluer l'état du compactage.

2. Étudier la méthode identifiée et déterminer des modèles adéquats pour les milieux considérés.

Dans un premier temps (Chapitre 2), on montre qu'il est possible de remplacer les méthodes nucléaires par des méthodes électriques et électromagnétiques (E&EM) pour l'évaluation du compactage. On peut déjà observer l'apparition de normes concernant la méthodologie de certaines applications ainsi que de nouveaux systèmes allant dans cette direction, principalement en Amérique du Nord. Toutefois, le développement d'un outil ou d'une méthodologie viable et robuste nécessite le développement des modèles et l'amélioration des systèmes de mesures. Entre autres, une meilleure compréhension des phénomènes liés à l'application des méthodes E&EM sur les milieux granulaires non saturés est primordiale.

Parmi la multitude de méthodes disponibles, une méthode se démarque actuellement par l'avancée des modèles et son potentiel d'application. En parallèle, la technologie associée à cette méthode est en constante amélioration. Cette méthode est la Polarisation Provoquée Spectrale (PPS). L'utilisation de la PPS sur le terrain est encore à ce stade peu pratique, néanmoins les modèles développés sont les plus prometteurs en vue d'une quantification des résultats. Comme les sols utilisés en terrassement sont classifiés, on envisage de pouvoir déterminer en laboratoire des signatures spécifiques liées aux différentes classes. De plus, un lien avec des applications de terrain comme la polarisation provoquée dans le domaine temporel (PP) est envisageable. La seconde partie (Chapitre 3) de ce document de thèse développe donc la théorie et ouvre la discussion sur les différents modèles liés à la PPS.

Nous avons ensuite mis en place la PPS en laboratoire (Chapitre 4). Les publications sur les mesures PPS fournissent de nombreux exemples de montage. Cependant aucune méthodologie précise n'est fournie et parfois, tout le système de mesure de l'acquisition du signal au porte-échantillon en passant par les électrodes est *fait-maison* (artisanal). Dans un premier temps, nous tirons des leçons de nos premiers tests de mises en place avec une première cellule de mesure non adaptée qui montre des effets d'électrodes. Les effets observés sont expliqués et reproduits par modélisation à l'aide du logiciel COMSOL. Dans un second temps, on décrit la mise en place d'une expérimentation de PPS pour la caractérisation des sols non-saturés. Le comportement de la cellule et celui des électrodes sont étudiés pour s'assurer que la mesure contient uniquement des informations liées à l'échantillon. Deux points importants sont considérés : (i) l'étude du gel d'agar, un matériau utilisé en biochimie et de plus en plus présent dans les études PPS, et (ii) les électrodes non polarisables. Le gel d'agar est utilisé ici en pont salin (ou "buffer" électrique). Ses propriétés électriques sont étudiées pour s'assurer de la moindre influence du gel sur la mesure. Le chapitre 4 conclut sur des mesures sur sable de silice compacté manuellement. La répétabilité de la mesure s'est avérée presque impossible à obtenir. Cependant, lors de l'étude de l'évolution de la réponse PPS en fonction

de la température, nos résultats semblent concorder avec les travaux d'autres auteurs. De cette première phase d'essai, on fait des propositions d'amélioration du protocole expérimental ainsi que des suggestions sur la qualité du contact entre le gel d'agar et l'échantillon. Le cinquième et dernier chapitre de ce mémoire décrit une expérimentation sur vingt-six échantillons compactés mécaniquement dont quinze sont fabriqués à partir d'un limon naturel et onze, à partir du même limon traité à la chaux et au ciment. Les deux groupes sont séparés en cinq lots à différentes teneurs en eau massique et densités sèches. Cette phase d'essai est réalisée avec un équipement plus robuste en laboratoire et dans un environnement contrôlé en température. Une bonne répétabilité de mesure est obtenue pour les échantillons traités mais pas pour les échantillons naturels. Les deux groupes montrent des réponses PPS très différentes. En particulier, le spectre de conductivité des échantillons traités évolue avec le temps. L'observation de la distribution des temps de relaxation laisse envisager la possibilité d'utiliser la PPS pour évaluer la consolidation des matériaux traités. Les variations de porosité sont faibles entre les échantillons d'un même groupe, ce qui empêche d'évaluer l'influence de ce paramètre. Les variations de saturation, même faibles, influencent la mesure. Ce travail conclut avec des perspectives d'amélioration de la cellule de mesure conçue.

Cette thèse constitue un apport à la recherche à travers :

- L'établissement d'un état des lieux des techniques pour les voies d'alternatives possibles aux sondes nucléaires à travers les méthodes E&EM pour l'évaluation du compactage ;
- Une acquisition des connaissances détaillées sur la mise en place d'un protocole de mesure PPS en laboratoire : les systèmes de mesure, les contributions parasites, le dimensionnement, les effets d'électrodes et l'utilisation d'un tampon électrique (le gel d'agar) peu connu en géophysique.
- Une série de mesures qui valide l'intuition de départ. La comparaison d'un sol naturel avec sa version traitée réintègre cette recherche dans la problématique des sols de terrassement et ouvre des perspectives d'évolution de cette méthode dans ce cadre.
- Une critique de la méthode et une perspective de développement dans le contexte actuel très dynamique.

CHAPITRE 2 CONTEXTE

On souhaite proposer une alternative aux sondes nucléaires pour l'évaluation du compactage des sols de terrassement. Pour remplacer une technique de mesure, il est important de comprendre le milieu auquel elle s'applique, le besoin auquel elle répond ainsi que ses avantages et ses inconvénients. En particulier, on souhaite définir une alternative à l'aide des méthodes E&EM. Bien que ces méthodes soient toutes régies par les équations de Maxwell (avec différentes hypothèses), elles sont très diversifiées selon la bande de fréquence utilisée. De plus, les sols sont des milieux très complexes qui ne permettent pas une description analytique au niveau macroscopique de ces méthodes, et rendent l'interprétation de la mesure très délicate. Le but est de pouvoir définir une méthodologie à travers l'utilisation de ces méthodes qui s'appuie sur les normes et les pratiques déjà existantes. Cette première partie définit le formalisme géotechnique et met en place le contexte réglementaire. Une revue des sondes nucléaires et des paramètres qu'elles aident à déterminer nous permettra de définir une alternative à leur usage. En faisant l'inventaire des méthodes E&EM disponibles sur le marché et leurs applications possible à l'étude du compactage, on identifie des voies de développement possibles. La méthode choisie, la polarisation provoquée spectrale sera développée au chapitre trois et dans la suite du document.

Ce travail étant réalisé entre deux laboratoires, l'un à l'Ecole Polytechnique de Montréal, au Canada, et l'autre au CEREMA, direction Territoriale Normandie Centre, France, on fournira autant que possible les équivalences de normes entre les deux pays. On notera que le Canada s'accorde avec les normes ASTM (American Society for Testing and Materials) et la France suit les normes éditées par l'AFNOR (Agence Française de Normalisation). Dans la plupart des cas, il existe des correspondances entre ces normes.

2.1 Les sols : définitions et approches géotechniques

2.1.1 Description

Les sols sont des milieux hétérogènes composés de particules solides de tailles, de formes et de minéralogies différentes, d'une phase liquide (eau) et d'une phase gazeuse (air). L'organisation de ces particules entre elles est très variable. La **granulométrie** est la courbe de répartition des diamètres des particules. Cette courbe est déterminée en passant une masse de sol à travers différents tamis. D_{max} , d_{50} , d_{10} et d_{60} sont respectivement le diamètre maximal, le diamètre médian (passant à 50 % de la masse), le diamètre passant à 10%, et celui passant à

60%. On dit qu'un sol a une granulométrie uniforme lorsqu'il est constitué d'un seul diamètre de particule. Ceci est un cas idéal qui ne se retrouve pas dans la réalité. On définit alors le coefficient d'uniformité C_u , ce qui permet de qualifier l'étendue de la granulométrie : $C_u = \frac{d_{60}}{d_{10}}$. On nomme usuellement **particules fines ou argiles**, la catégorie des particules $D_{max} < 50 \mu\text{m}$.

Le tableau 2.1 fournit les noms en fonction des diamètres maximums. Notre étude porte principalement sur des sables fins : $D_{max} = 2 \text{ mm}$.

Tableau 2.1 Dénomination en fonction du diamètre passant (d'après Holtz *et al.*, 1991 pour l'USCS et d'après Ferber, 2005 pour la norme XP P94-011). Pour la délimitation entre les différentes fractions, les normes américaines (ASTM) et françaises (AFNOR) diffèrent légèrement. USCS réfère à Unified Soils Classification System.

Nom	USCS/ASTM D2487-11	AFNOR XP P94-011
colloïdes	< 1 μm	< 0.2 μm
argiles	< 5 μm	< 2 μm
limon	< 80 μm	< 50 μm
sables fins	< 425 μm	
sables moyens	< 2 mm	< 2 mm
sables grossiers	< 4,75 mm	

Dans la catégorie des particules fines, les particules limoneuses, plus grosses, possèdent un comportement mécanique peu influencé par l'eau contrairement aux particules argileuses (Holtz *et al.*, 1991). Les particules limoneuses seront considérées dans cette étude comme ayant les mêmes propriétés que les particules de sable. La différence de comportement sera donc faite entre les particules argileuses $< 2 \mu\text{m}$ et "le reste du sable" $2 \mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$. Trois types d'argile sont courantes dans les sols : l'illite, la smectite (ou montmorillonite) et la kaolinite. Elles diffèrent par la taille des grains et la cristallographie. Sans entrer dans les détails, elles peuvent s'illustrer par des structures en feuillets de silice et d'alumine plus ou moins compactes. Ces structures cristallines particulières possèdent un déficit de charges positives. Les cristaux argileux combinent ce déficit de charge grâce aux cations (ions positifs) contenus dans l'électrolyte. Ceci génère la formation d'une double couche électrique (DCE). À la surface du minéral, une couche de cations vient combler le déficit de charge. Ces cations et les molécules d'eau les entourant sont thermodynamiquement restreints et orientés électriquement. Cette couche s'appelle la couche de Stern. Plus on s'éloigne de la surface du minéral, plus l'interaction électrostatique due à la surface électronégative de la particule diminue. La couche diffuse présente des gradients de concentration entre les cations et les anions. Enfin, suffisamment loin de la surface, les ions ne sont plus influencés par la surface

minérale (Figure 2.1).

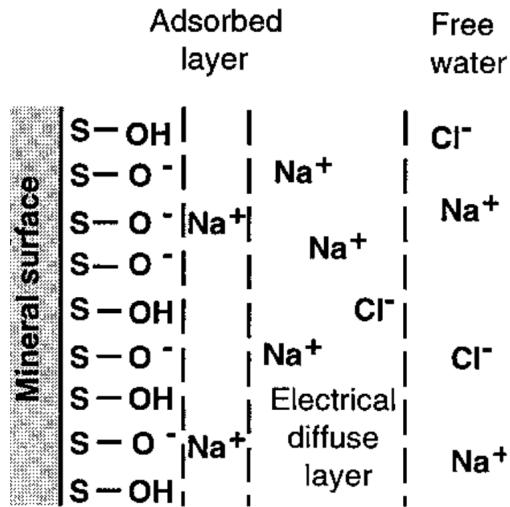


Figure 2.1 Illustration de la double couche électrique (extrait de Revil, 1999)

On définit la capacité d'échange cationique, CEC, par le nombre de cations échangeables (le nombre de charges positives manquantes), caractérisée par la norme NF X 31-130 (AFNOR, 1999). On conçoit que les cations ne vont s'agglomérer à la surface minérale qu'en fonction de l'électronégativité de la particule solide et de la surface disponible. On définit la surface spécifique du matériau, S_{sa} , par la surface totale par unité de masse. On conçoit que les interactions physico-chimiques se déroulant aux interfaces entre les différentes composantes du sol sont liées à la surface possible d'interaction donc à la surface spécifique. Les formes en feuillets et aplatis des particules d'argile leur confèrent une forte surface spécifique. Ce paramètre, combiné avec une forte électronégativité, font que les argiles sont particulièrement sensibles à l'eau.

L'influence de la DCE est de l'ordre de la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\kappa \varepsilon_0 k_B T}{2C_f e F_A}}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T la température en Kelvin, e la charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-23}$ C), C_f , la concentration des ions en mol/m³, F_A le nombre de Faraday (96500 C/mol), $\kappa \varepsilon_0$, la constante diélectrique multipliée par la permittivité du vide $\varepsilon_0 = 8,84 \times 10^{-12}$ F/mol. La longueur de Debye est la longueur représentative des interactions électrostatiques dans les électrolytes. Selon la conductivité et la composition du fluide, la DCE est épaisse de 3 à 8 nm Brovelli *et al.* (2005).

Ces fines particules élémentaires, de l'ordre du nanomètre, forment les agrégats argileux, de

l'ordre du micromètre (μm), qui vont ensuite s'agglomérer avec les grains et l'eau (Figure 2.2). L'assemblage final appelé sol dépend aussi de la forme des particules, de la charge auquel l'ensemble est soumis et de l'histoire du milieu.

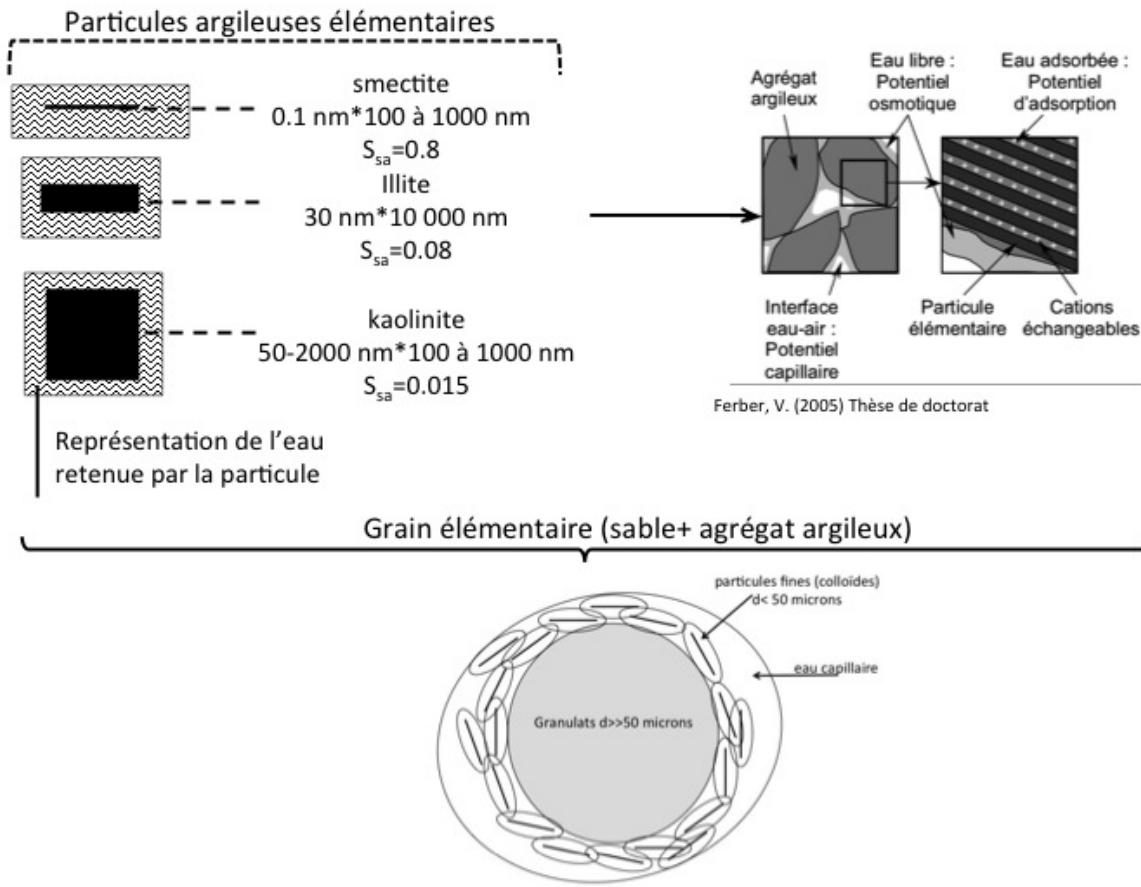


Figure 2.2 Particules élémentaires argileuses : schémas, spécifications et arrangements (d'après Holtz *et al.*, 1991, pour la description des particules argileuses élémentaires et d'après Ferber, 2005, pour les différentes échelles de d'observation)

Pour décrire correctement les sols, on doit considérer deux niveaux d'observation, dont différentes combinaisons sont montrées figure 2.3 :

- le niveau microscopique : le niveau où l'on peut décrire les interactions entre les particules et les phénomènes physiques. Les particules forment des **arrangements élémentaires**. La façon dont les particules s'organisent dépend de leur minéralogie et de leur forme (Collins et Mc Gown, 1974). Le niveau microscopique correspond au niveau où l'on peut caractériser les interactions physiques, entre autre par l'utilisation d'équation locales.

- le niveau macroscopique : le niveau représentatif de la mesure et des actions physiques extérieures. Au niveau macroscopique, pour l'échelle où l'on réalise les mesures, le sol est un assemblage de particules ou, plus précisément, un assemblage d'arrangements élémentaires de particules.

D'une façon générale, l'ensemble des particules solides et la façon dont elles sont assemblées au niveau microscopique influence la mesure faite au niveau macroscopique. On dit que la mesure **intègre** la réponse du milieu sur un volume donné. Toute la subtilité d'une bonne méthode de mesure réside alors dans sa représentativité du milieu étudié et sa correspondance avec les propriétés du sol.

Si l'on considère un volume suffisamment grand, alors on peut définir des paramètres représentatifs du sol. Ces paramètres sont mesurables. On appelle Volume Élémentaire Représentatif (VER, ou REV *Representative elementary volume* en anglais) le volume caractéristique à partir duquel les grandeurs macroscopiques volumiques restent inchangées lorsqu'on augmente la taille du domaine.

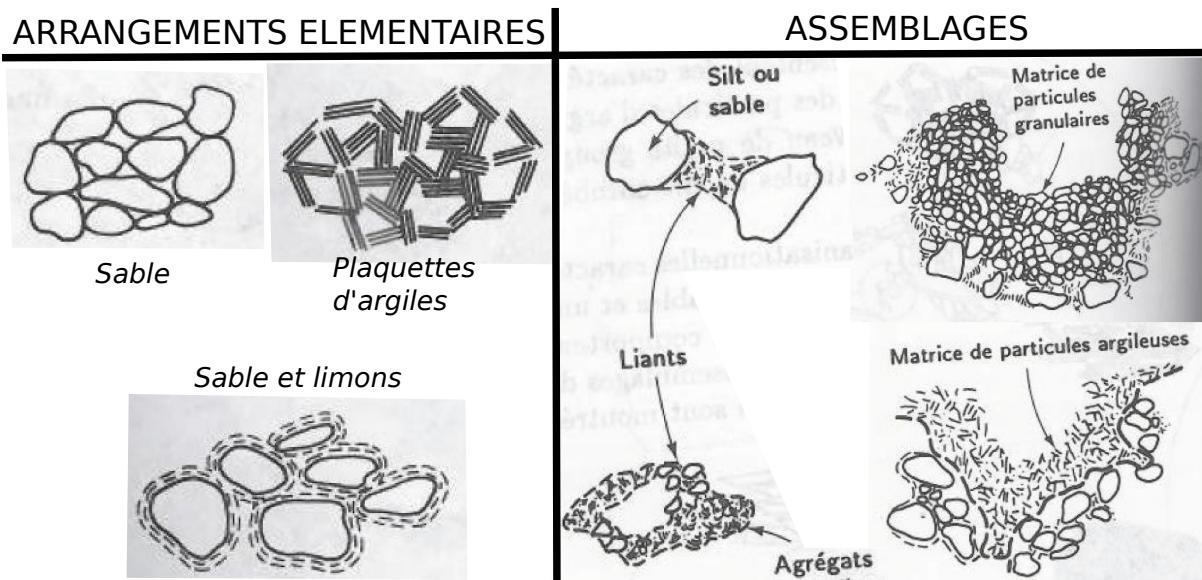


Figure 2.3 Assemblages et arrangements possibles dans les sols (Extrait de Holtz *et al.*, 1991, d'après Collins et Mc Gown, 1974)

2.1.2 Paramètres représentatifs

L'agencement des particules est aléatoire au niveau microscopique, mais on peut tout de même définir des paramètres représentatifs au niveau macroscopique. Pour un volume de sol V de masse m , on définit les caractéristiques macroscopiques suivantes :

- masse volumique en kg/m^3 , soit la masse totale de l'assemblage granulaire pouvant

être contenue dans un volume V : $\gamma = \frac{m}{V}$

- teneur en eau volumique (sans unité ou exprimée en pourcentage), soit la fraction du volume V occupé par l'eau : $\theta = \frac{V_{eau}}{V}$
- la teneur en eau massique (sans unité, ou en pourcentage), soit la fraction de la masse m due à la masse de l'eau : $w = \frac{m_{eau}}{m}$
- la porosité, soit le pourcentage du volume V qui n'est pas occupé par des particules solides. On appelle les pores, l'espace correspondant : $\phi = \frac{V_{pores}}{V}$
- le degré de saturation en eau (ou la saturation) s_w tel que $\theta = s_w\phi$. Implicitement la saturation correspond à la fraction du volume de pores qui est occupée par le fluide, ici l'eau (en général, électrolyte). On dit qu'un sol est saturé lorsque $s_w = 1$, c'est à dire que le volume des pores est entièrement rempli d'eau.
- masse volumique sèche en kg/m^3 , soit la masse de particules solides qui occupe le volume V . Comme on considère que l'air possède une masse considérée nulle alors on peut écrire : $\gamma_d = \gamma - \theta\gamma_w = \gamma_s(1 - \phi)$ avec γ_w la masse volumique de l'eau. La masse volumique de l'eau est généralement considérée égale à 1000 kg/m^3 . γ_s , la masse volumique des particules solides est comprise entre 2500 et 3000 kg/m^3 .

Au lieu de considérer des masses volumiques, on préfère souvent l'utilisation de la densité. La densité d'un milieu est le rapport de sa masse volumique par la masse volumique de l'eau. La densité est sans unité et est plus facilement manipulable.

Il suffit souvent de disposer de deux ou trois de ces paramètres pour déduire les autres. Généralement, on peut mesurer la teneur en eau massique et la masse volumique car il est plus facile de mesurer des masses que des volumes. On utilisera les notations γ , γ_d et γ_s pour représenter respectivement la densité, la densité sèche du matériau (sol) et la densité des particules solides.

Mesure de la teneur en eau massique Pour un volume donné de sol, on pèse l'échantillon humide. On le laisse ensuite plusieurs heures dans un four à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ¹. On laisse ensuite l'échantillon refroidir dans un dessicteur puis on le pèse à nouveau. On déduit ainsi la masse volumique sèche et la teneur en eau de la moyenne (selon l'échantillonnage) des valeurs obtenues. Cet essai est considéré par convention comme l'essai de référence. On conçoit qu'il prend environ 24h par série d'échantillons, qu'il nécessite un entreposage, un transport et un prélèvement adaptés. L'essai normalisé en laboratoire diffère peu entre la norme française et américaine : principalement au niveau des durées (ASTM-D2216, NF P 94-049 ; NF P 94-050) (AFNOR, 1995, 1996).

1. À cette température a priori l'eau adsorbée reste dans le milieu

Détermination des masses volumiques La masse volumique est déterminée connaissant le volume du contenant et la masse introduite dans le contenant. La masse volumique des particules solides peut être déterminée par la méthode au pycnomètre selon la norme NF 94-054 ou ASTM D854-14. On déduit la masse volumique sèche après la détermination de la teneur en eau telle que décrite ci-avant.

2.1.3 Compactage

Etat d'un sol compacté

Le compactage est une action de densification des sols. Cela réduit le volume des pores et augmente la densité sèche du milieu. La densité sèche représente le squelette du sol. Elle est directement liée à la capacité portante, soit la capacité du sol à supporter une charge sans subir de déformation. Un milieu saturé, dont les pores sont remplis d'eau, ne peut être compacté car l'eau est considérée comme incompressible et donc, on ne peut pas réduire le volume de l'ensemble. De même dans un sol sans eau, les grains vont "glisser" les uns sur les autres et une compression sera très compliquée. On conçoit intuitivement ce phénomène quand on fait l'analogie avec le sable sur la plage. Lorsqu'on est trop loin de la mer, le sable est sec et il se défile sous nos pieds ; lorsqu'on est trop près, il est sursaturé et on s'enfonce à nouveau. La présence d'eau en quantité suffisante permet d'assurer un phénomène de cohésion dans les sols et permet ainsi la densification sous l'action d'une charge.

On distingue les sols lâches (ou peu denses), des sols compacts ou denses. Les premiers peuvent être saturés ou sursaturés (en sursaturation, les particules solides sont en solution dans l'eau), leurs pores possèdent une grande connectivité. Dans les sols denses, on s'attend à un réseau de pores moins connectés. Les particules solides (ou les assemblages élémentaires) venant au contact les unes des autres. Compacter un sol influence sur sa conductivité hydraulique, c'est à dire sa capacité à laisser s'écouler un fluide. On limite ainsi la possibilité d'écoulement et donc on réduit la conductivité hydraulique k . Une définition de k est trouvée dans Santamarina *et al.* (2002) :

$$k = \frac{1}{S_{sa}^2} \frac{\alpha \gamma_w \phi^3}{\eta \gamma_d^2}$$

α est la tortuosité et η est la viscosité dynamique du fluide dans le milieu.

La tortuosité est liée à la connectivité des pores, donc d'une certaine façon à la possibilité de passer d'un pore à l'autre. On remarque la relation inverse avec la surface spécifique et la masse volumique sèche. Dans les sols denses, on s'attend à une certaine cohésion. La cohésion dans les sols est assurée entre autres par les propriétés électrostatiques mais aussi

par les forces de capillarité². On appelle eau capillaire, l'eau retenue dans les sols par le phénomène de capillarité. Elle forme des ménisque entre les grains grâce aux propriétés de tension surfacique des fluides. Santamarina *et al.* (2002) propose une description des forces interparticulaires électrostatique F_{elec} et de capillarité F_{cap} par rapport au poids d'une particule solide W sur laquelle elles s'appliquent :

$$\frac{F_{elec}}{W} = S_{sa} \frac{(R_{ddl} - Att)}{g}$$

$$\frac{F_{cap}}{W} = S_{sa}^2 \frac{\xi}{wg}$$

R_{ddl} et Att sont les forces de répulsion et d'attraction électriques entre deux particules, g est l'accélération gravitationnelle et ξ est une constante de proportionnalité. L'écriture de ces forces permet de rendre compte de l'importance de la surface spécifique dans la cohésion des sols. De plus, la force de capillarité entretient une relation inverse avec la teneur en eau massique.

On parle parfois d'eau gravitaire. C'est l'eau uniquement soumise à son poids et donc libre de toute interaction avec les particules solides. Dans les sols compactés, on ne s'attend pas à trouver ce type d'eau.

Compactage : l'essai Proctor

La densification d'un sol dépend du type de sol, de la teneur en eau et de l'énergie appliquée. L'essai Proctor consiste à prendre un échantillon de sol à différentes teneurs en eau massiques w et à le compacter avec une certaine énergie. On mesure la masse volumique sèche après chaque compactage et on trace la courbe $\gamma_d(w)$, appelée courbe Proctor. Généralement la courbe montre un optimum appelé l'Optimum Proctor, OP (Figure 2.4). À l'optimum, le sol possède une structure a priori optimisée pour les charges auxquelles il pourrait être soumis. Les sables sans particules fines vont parfois montrer un OP presque inexistant alors que l'OP des sols fins est généralement plus marqué. Plus la densité sèche est importante à l'OP, plus on s'attend à une capacité portante importante.

L'OP est donc différent selon la nature du sol (granulométrie, minéralogie) et sa sensibilité à l'eau (gonflement, gel). La sensibilité à l'eau est généralement liée aux propriétés et à la quantité de particules fines. Pour des raisons pratiques, les sols sont classifiés en géotechnique. Quelques tests simples permettent alors de définir quelle utilisation peut en être faite (p. ex. quelle charge peut être appliquée). La classification permet aussi de poser les objectifs de

2. voir la thèse de doctorat de Soulié (2005) pour une description détaillée des forces interparticulaires.

mise en place par rapport à l'OP du sol utilisé.

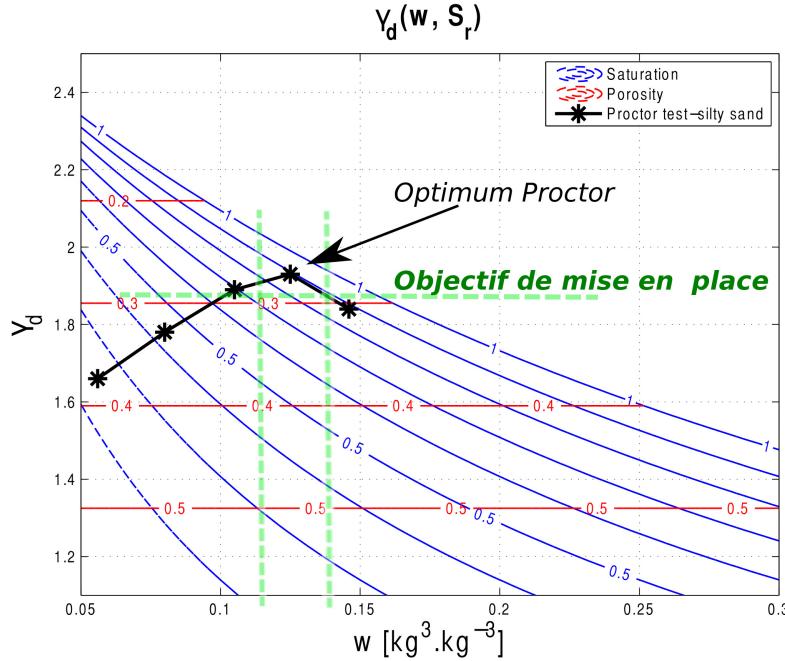


Figure 2.4 Courbe Proctor dans le cas du limon A1 utilisé par Beck (2008). Les astérisques noirs reliés montrent les points de teneur en eau massique et de densité sèche obtenus en laboratoire. L'OP est le point le plus haut de la courbe. L'objectif de mise en place dépend de la valeur de l'OP. On a tracé les courbes de porosité et de saturation en supposant une densité des particules de 2.65.

Sensibilité à l'eau

Le comportement mécanique des particules fines est très dépendant de la présence d'eau à cause de la forte surface spécifique qui dicte la capacité d'adsorption et des forces de capillarité. Pour définir la sensibilité à l'eau d'un sol, on peut réaliser deux tests : celui des limites d'Atterberg ou la valeur au bleu de méthylène. Ces tests s'appliquent sur la fraction de particules fines du sol que l'on caractérise.

Limites d'Atterberg Les limites d'Atterberg (Norme NF 94-051 ou ASTM D4318) sont des indicateurs permettant de déterminer la sensibilité à l'eau d'un sol. Ces limites sont des teneurs en eau massiques déterminées sur la fraction fine du matériau. La limite de liquidité w_l est la teneur en eau au dessus de laquelle le milieu se comporte comme un fluide sous l'action d'une perturbation. La limite de plasticité w_p est la teneur en eau au dessous de laquelle le milieu se fissure.

Pour déterminer la limite de liquidité, le mélange de fines et d'eau est étalé dans une coupelle. On fait une rainure dans la pâte avec un outil calibré et on applique des chocs à la coupelle. La teneur en eau pour laquelle les lèvres de la rainure se referment après 25 chocs est la limite de liquidité.

Pour déterminer la limite de plasticité, on modèle un rouleau de 6 mm à partir du mélange de fines et d'eau. On fait diminuer le rouleau jusqu'à 3 mm en le roulant sur un support plat³. La limite de plasticité est la teneur en eau pour laquelle le rouleau se fissure lorsqu'il atteint 3 mm.

Les limites d'Atterberg permettent de déterminer l'indice de plasticité $I_P = w_l - w_p$, utilisé pour la classification.

Valeur au Bleu de Méthylène (VBS) La VBS (Norme NF 94-068 ou ASTM C837) est un indicateur de la quantité de particules fines et plus particulièrement de la capacité d'adsorption du sol. Cette valeur peut être directement liée à la surface spécifique du milieu. Un échantillon de sol sec préalablement étuvé à 105 °C est mis en suspension dans un volume d'eau. On ajoute progressivement une solution de bleu de méthylène à 10 g/l. Le bleu de méthylène est adsorbé par les particules en suspension. On réalise un test de tache sur du papier filtre après chaque ajout de bleu. Avant l'équilibre, la tache consiste en un amas de particules solides bleues et une auréole incolore. Lorsque les particules saturent de bleu de méthylène, l'auréole devient bleutée.

Soit B la masse de bleu de méthylène ajoutée et m_d la masse de sol sec mis en suspension. La valeur normalisée du test au bleu de méthylène VBS s'écrit :

$$VBS = \frac{B}{m_d} \times 100$$

Soit $M_B = 374 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire du bleu de méthylène, $S_B = 130.10^{-20} \text{ m}^2$ la surface d'une molécule de bleu de méthylène. À l'équilibre de l'adsorption, on peut écrire :

$$VBS \frac{m_d}{100M_B} S_B N_A = S_{sa} m_d$$

Avec $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro. On a alors l'égalité :

$$S_{sa} = 2,093 VBS$$

Avec S_{sa} en m^2/g .

3. Comme de la pâte à modeler.

Classification et objectifs de mise en place

En fonction de leur sensibilité à l'eau et leur granulométrie, les sols sont répartis en classes. Par exemple, la figure 2.5 montre les différentes classes de la norme française en fonction du diamètre passant à 80 μm (c'est à dire le pourcentage de fines) et de la VBS ou l' I_P (Indice de plasticité). On préférera utiliser la VBS car on peut en déduire une bonne approximation de la surface spécifique du matériau.

La classification des sols pour les usages en génie civil est encadrée par les normes NF P11-300 (France) et ASTM D2487 (USA). Les guides d'utilisation des sols comme le Guide des Terrassements Routiers (GTR) (SETRA-LCPC, 1992) classent les sols par nature, puis définissent des objectifs d'état pour la mise en place ainsi que le type d'utilisation qui peut en être fait (Figure 2.6). L'objectif de mise en place est déterminé par rapport à un pourcentage de l'OP selon la classe de sol (délimité par les lignes pointillées vertes sur la figure 2.4). L'essai Proctor est soumis à la norme NF 94-093.

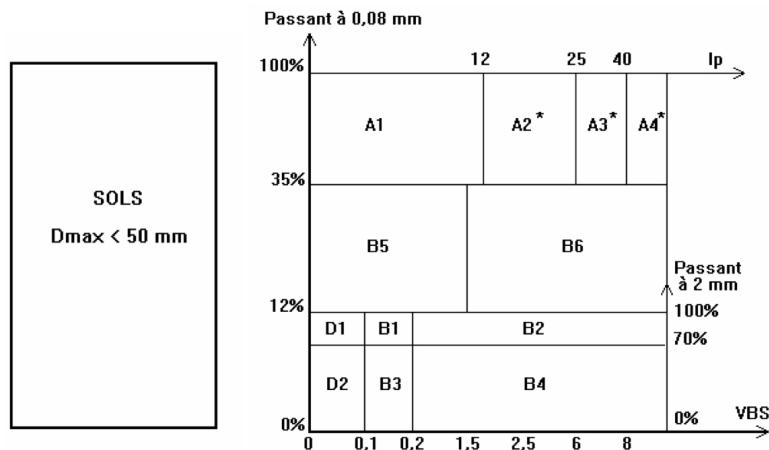


Figure 2.5 Détermination de la classe de sol en fonction du pourcentage de fines passant et de la VBS (ou de l' I_P).

Imaginons que l'on souhaite mettre en place un sol sur une épaisseur donnée (entre 1 et 2 mètres pour les fondations de chaussée). Pour assurer l'homogénéité du compactage sur toute l'épaisseur, on procède en trois couches successives. Après avoir compacté puis vérifié la qualité du compactage de la première couche, on recommence le même procédé pour les couches suivantes. Les mesures faites sont comparées au critère relatif à l'OP du sol utilisé. Une fois la courbe Proctor connue, la vérification des critères revient à pouvoir évaluer la masse volumique sèche et la teneur en eau massique pour les comparer à l'OP.

L'objectif principal de la mise en place est d'obtenir une masse volumique sèche la plus proche

possible de l'OP. Les exigences de compactage sont d'obtenir des valeurs de densité sèche se situant à environ à 2 -5% de la densité sèche à l'OP. Par ailleurs, on sait que si le sol est trop humide, il ne pourra pas être compacté. Les critères mentionnés pour l'eau correspondent à l'état hydrique optimal pour le compactage. Les critères d'évaluation permettent de définir la précision nécessaire sur les méthodes de mesure pour la validation pendant la mise en place. La mesure de la masse volumique sèche nécessiterait une précision de 0.2 (voire 0.5%) par rapport à l'OP⁴. Soit pour des densités sèches entre 1.5-2.2, une mesure nécessite une sensibilité de $7.5 \cdot 10^{-3} - 1.1 \cdot 10^{-2}$. La précision suffisante pour la mesure de la teneur en eau dépend de l'infexion de la courbe de l'essai Proctor proche de l'OP. Pour l'exemple de la figure, il faudrait une précision de ± 0.5 sur w . Suite à la mise en place, la teneur en eau est amenée à varier dans la structure. L'objectif est principalement sur la densité sèche.

4. Jean Lafleur, communication personnelle, 2012

Classe A		Classification des sols fins					
Classement selon la nature				Classement selon l'état hydrique			
Paramètres de nature Premier niveau de classification	Classe	Paramètres de nature Deuxième niveau de classification	Sous classe fonction de la nature	Paramètres d'état			Sous classe fonction de l'état
Dmax ≤ 50 mm et Tamisat à 80 µm > 35%	A	VBS ≤ 2,5 ^(*) ou I _p ≤ 12	A₁ Limons peu plastiques, loess, silts alluvionnaires, sables fins peu pollués, arènes peu plastiques...	IPI ^(*) ≤ 3 ou w _n ≥ 1,25 w _{OPN}			A ₁ th
				3 < IPI ^(*) ≤ 8 ou 1,10 ≤ w _n < 1,25 w _{OPN}			A ₁ h
				8 < IPI ≤ 25 ou 0,9 w _{OPN} ≤ w _n < 1,1 w _{OPN}			A ₁ m
				0,7 w _{OPN} ≤ w _n < 0,9 w _{OPN}			A ₁ s
				w _n < 0,7 w _{OPN}			A ₁ ts
		12 < I _p ≤ 25 ^(*) ou 2,5 < VBS ≤ 6	A₂ Sables fins argileux, limons, argiles et marnes peu plastiques arènes...	IPI ^(*) ≤ 2 ou I _c ^(*) ≤ 0,9 ou w _n ≥ 1,3 w _{OPN}			A ₂ th
				2 < IPI ^(*) ≤ 5 ou 0,9 ≤ I _c ^(*) < 1,05 ou 1,1 w _{OPN} ≤ w _n < 1,3 w _{OPN}			A ₂ h
				5 < IPI ≤ 15 ou 1,05 < I _c ≤ 1,2 ou 0,9 w _{OPN} ≤ w _n < 1,1 w _{OPN}			A ₂ m
				1,2 < I _c ≤ 1,4 ou 0,7 w _{OPN} ≤ w _n < 0,9 w _{OPN}			A ₂ s
				I _c > 1,3 ou w _n < 0,7 w _{OPN}			A ₂ ts
		25 < I _p ≤ 40 ^(*) ou 6 < VBS ≤ 8	A₃ Argiles et argiles marneuses, limons très plastiques...	IPI ^(*) ≤ 1 ou I _c ^(*) ≤ 0,8 ou w _n ≥ 1,4 w _{OPN}			A ₃ th
				1 < IPI ^(*) ≤ 3 ou 0,8 ≤ I _c ^(*) < 1 ou 1,2 w _{OPN} ≤ w _n < 1,4 w _{OPN}			A ₃ h
				3 < IPI ≤ 10 ou 1 < I _c ≤ 1,15 ou 0,9 w _{OPN} ≤ w _n < 1,2 w _{OPN}			A ₃ m
				1,15 < I _c ≤ 1,3 ou 0,7 w _{OPN} ≤ w _n < 0,9 w _{OPN}			A ₃ s
				I _c > 1,3 ou w _n < 0,7 w _{OPN}			A ₃ ts
		I _p > 40 ^(*) ou VBS > 8	A₄ Argiles et argiles marneuses, très plastiques...	Valeurs seuils des paramètres d'état, à définir à l'appui d'une étude spécifique			A ₄ th
					A ₄ h		
					A ₄ m		
					A ₄ s		

Classe B		Classification des sols sableux ou graveleux, avec fines											
CLASSIFICATION A UTILISER POUR LES REMBLAIS													
CLASSIFICATION A UTILISER POUR LES COUCHES DE FORME													
Paramètres de nature Premier niveau de classification	Classe	Paramètres de nature Deuxième niveau de classification	Sous classe fonction de la nature	Classement selon l'état hydrique		Classement selon le comportement							
Paramètres de nature Premier niveau de classification	Classe	Paramètres de nature Deuxième niveau de classification	Sous classe fonction de la nature	Paramètres d'état	Sous classe fonction de l'état	Paramètres de comportement	sous classe fonction du comportement						
Dmax ≤ 50 mm et Tamisat à 80 µm ≤ 35%	B	tamisat à 80 µm ≤ 12% tamisat à 2 mm > 70% 0,1 ≤ VBS ≤ 0,2	B₁ Sables silteux...	Matériaux généralement insensibles à l'eau			FS ≤ 60						
							FS > 60						
		tamisat à 80 µm ≤ 12% tamisat à 2 mm > 70% VBS > 0,2	B₂ Sables argileux (peu argileux)...	IPI ^(*) ≤ 4 ou w _n ≥ 1,25 w _{OPN}		B ₂ th	FS ≤ 60						
						B ₂ th	FS > 60						
				4 < IPI ^(*) ≤ 8 ou 1,10 w _{OPN} ≤ w _n < 1,25 w _{OPN}		B ₂ h	FS ≤ 60						
						B ₂ h	FS > 60						
				0,9 w _{OPN} ≤ w _n < 1,10 w _{OPN}		B ₂ m	FS ≤ 60						
				0,5 w _{OPN} ≤ w _n < 0,9 w _{OPN}		B ₂ s	FS ≤ 60						
				w _n < 0,5 w _{OPN}		B ₂ ts	FS ≤ 60						
				Matériaux généralement insensibles à l'eau			FS > 60						
							B ₃₁						
							B ₃₂						

^(*) Paramètres dont le choix est à privilégier

Figure 2.6 Critères pour quelques classes de sols extraits du GTR (SETRA-LCPC, 1992)

2.1.4 Domaine d'étude

Les sols des terrassement compactés possèdent un faible pourcentage de fines et sont non-saturés. Le tableau 2.2 fournit les valeurs caractéristiques correspondantes. Comme w est généralement compris entre 5% et 25% et que l'on s'attend à des valeurs de γ_d entre 1.3- 2.2, on en déduit des valeurs pour la teneur en eau volumique, la porosité et la saturation :

$$\theta = w \frac{\gamma_d}{\gamma_w}$$

$$\phi = 1 - \frac{\gamma_d}{\gamma_s}$$

Généralement, la densité des particules solides est fournie par la compagnie qui met en place le sol. Comme la densité de la silice est de 2.65 et celle des particules d'argiles entre 2.8 et 3, il est usuel d'assumer $\gamma_s = 2.7$ lorsque l'information n'est pas disponible (Holtz *et al.*, 1991).

Tableau 2.2 Domaine de validité de propriété des sols considérés dans le cadre de cette étude.

Propriétés	Géotechnique
w	5-25%
θ	5-40%
γ_d	1.3-2.2
ϕ	40-60%
s_w	0.2-0.95
D_{max}	<2 mm
% de fines	<10-15%
Minéraux	silice et quartz $\gamma_s = 2.7$

Lorsque les sols naturels en place ne sont pas appropriés pour les travaux de terrassement par une simple action de compactage (comme ceux décrits par le tableau 2.2), ils sont traités pour stabiliser et consolider la structure poreuse. Ceci peut être réalisé avec de la chaux, du ciment ou des liants hydrauliques. Les traitements sur les sols fins permettent de conserver une faible conductivité hydraulique tout limitant la sensibilité à l'eau de ces sols (retrait, gonflement, lessivage). Dans ce travail, on considérera principalement les sols naturels, sauf dans la dernière expérimentation où un sol non traité sera comparé avec son équivalent traité.

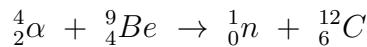
2.2 Mesure *in-situ* de la densité sèche et de la teneur en eau massique

Évaluer la qualité du compactage revient donc à mesurer la teneur en eau massique et la masse volumique sèche du sol en place, puis, connaissant sa classe, on se réfère aux objectifs de mise en place. Le contrôle du compactage *in situ* peut se faire de plusieurs façons destructives décrites dans la norme NF 94-061. Entre autres, on citera la méthode du cône de sable, qui consiste à prélever une quantité de sol dont la teneur en eau sera déterminée en laboratoire, puis à faire couler un sable calibré à l'emplacement du prélèvement. On connaît le volume de sable à partir de la masse avant et après écoulement de son récipient d'origine. Cette méthode ne donne pas un résultat immédiat, l'évaluation est donc complétée au minimum 24h après lorsque la teneur en eau est déterminée. Les sondes nucléaires sont actuellement les seules méthodes normalisées et non-destructives ou peu invasives disponibles. La sonde à neutrons permet l'acquisition de la teneur en eau volumique et la sonde gamma, appelée gammadensimètre, celle de la densité du milieu. En France, la mesure à la sonde à neutrons est acceptée, mais elle n'est pas normalisée. Le test de la teneur en eau doit toujours s'effectuer en laboratoire suite à des prélèvements d'échantillons. Seul le gammadensimètre est normalisé en France.

2.2.1 Sondes nucléaires

Sonde à neutrons

La sonde à neutrons permet la mesure de la teneur en eau volumique θ . Munie d'une source d'américium ou de radium avec de la poudre de beryllium, les particules α émises par l'américium ou le radium libèrent des neutrons rapides en interagissant avec la poudre de beryllium.



Les neutrons rapides possédant une énergie supérieure à 2 MeV sont ensuite ralentis et thermalisés (énergie inférieure à 0.065 eV) par collision avec les atomes d'hydrogène dans le sol. On mesure les neutrons rétrodiffusés par le nuage de neutrons thermiques en équilibre avec la quantité d'hydrogène dans le sol. Cette méthode est dépendante de la surface spécifique (cross-section ou probabilité d'interaction) des atomes d'hydrogène. Si des éléments chimiques possédant une probabilité d'interaction supérieure à celle de l'hydrogène (tel que le chlore) sont présents dans le sol, alors la méthode est mise en défaut.

Le volume d'échantillonnage de la sonde à neutrons peut-être considéré comme une sphère dont le rayon R (cm) dépend de la teneur en eau volumique θ m³/m³ (Figure 2.7) tel que $R =$

$15(\theta)^{-\frac{1}{3}}$ (Evett *et al.*, 2003). On suppose que la teneur en eau volumique est proportionnelle au nombre de neutrons rétrodiffusés. La loi de conversion est obtenue par un calibrage spécifique.

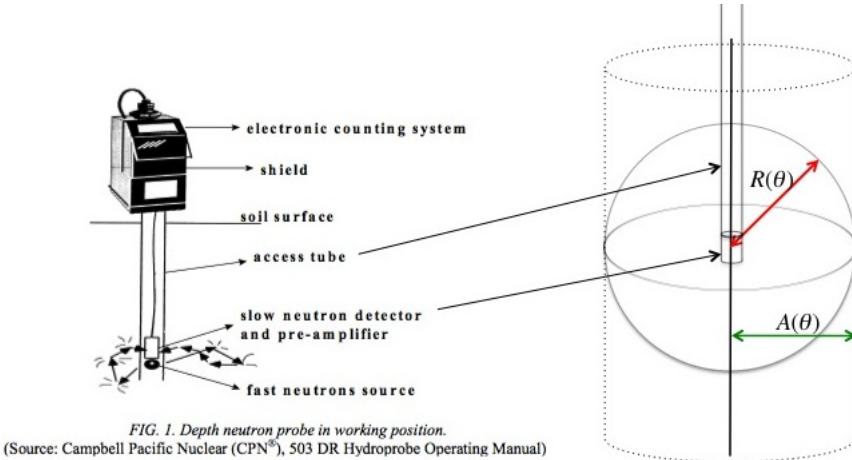
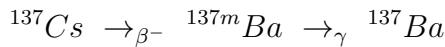


Figure 2.7 Principe de la sonde à neutrons. À gauche, la sonde schématisée lorsqu'elle est en place dans le sol à une profondeur donnée. À droite, on schématisé le volume d'échantillonnage qui peut être caractérisé par une sphère de rayon $R(\theta)$ tel que décrit dans le texte ou par un cylindre de rayon $A(\theta)$ tel que décrit par Evett *et al.* (2003)

Gammadensimètre

Équipée d'une source de césium 137, la sonde émet des rayons γ suite à la réaction :



Le césium 137 se transforme en l'isomère du barium 137 qui se stabilise en barium 137 en émettant un rayonnement gamma. La loi de Beer fournit une relation entre la variation dI de l'intensité des rayons gamma traversant une épaisseur dl de matière et la masse volumique γ de la matière :

$$dI = -\mu\gamma dl$$

On en déduit l'intensité I mesurée en fonction de l'intensité initiale I_0

$$I = I_0 e^{-[(\mu_w\theta + \mu_d\gamma_d)l]}$$

Où μ , μ_w et μ_d sont respectivement les coefficients d'absorption du milieu, de l'eau et du milieu sec en m^{-1} . l est la longueur totale du trajet parcouru par les rayons. On peut accéder à la masse volumique sèche γ_d si on possède une mesure au gammadensimètre combinée avec la mesure de la teneur en eau volumique θ .

En pratique, on compte le nombre de rayons gamma envoyés et on compte le nombre de rayons gamma reçus par la sonde. La mesure peut se faire en transmission avec l'émetteur et le compteur (de type Geiger-Müller) de part et d'autre par rapport à l'échantillon de sol investigué ; ou bien, la mesure peut se faire en rétrodiffusion.

Tout comme les sondes à neutrons, les sondes gamma, ou gamma-densimètres, sont sensibles à la composition chimique des sols.

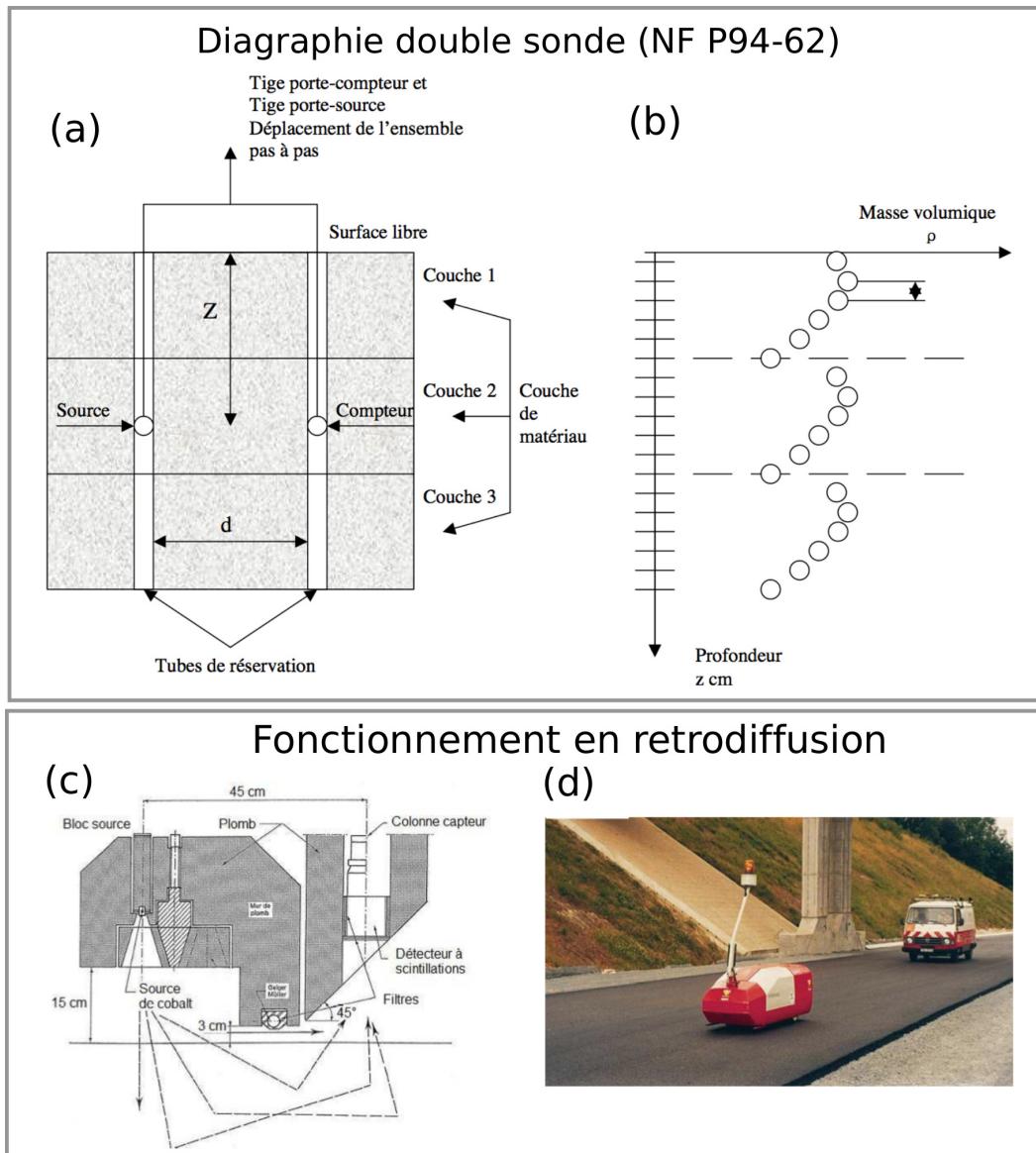


Figure 2.8 Principe du gammadensimètre. En haut : fonctionnement en double sonde extrait de la norme NF P94-62 a) principe b) exemple de mesure. En bas : fonctionnement en rétrodiffusion : c) description schématique du système (Thèse Li, 2011, figure 15) d) GMPV en fonctionnement (extrait Guide technique LCPC, 2003)

Observation

Les mesures sont très sensibles à l'étalonnage et nécessitent le prélèvement d'échantillons pour des analyses complémentaires en laboratoire. Elles sont très dépendantes de la mise en place des sondes. Le phénomène de compactage autour des parois de la sonde lors des mesures en profondeur risque de fausser les mesures ainsi que la présence d'air ou de particules de tailles très irrégulières (IAEA, 2008; Evett *et al.*, 2003). La technologie est précise mais la qualité des mesures est grandement dépendante de l'opérateur. On peut relever de gros inconvénients quant à l'utilisation des sondes nucléaires : le risque de radiations pour l'utilisateur (surtout en proche surface), le volume d'investigation restreint des mesures, la mise en place délicate et la gestion des sources radioactives (stockage, transport, réglementation stricte).

C'est l'observation combinée de la mesure de la sonde à neutrons et du gammadensimètre qui permet la détermination simultanée de la masse volumique sèche et de la teneur en eau massique. En pratique, les sondes peuvent être construites pour n'en faire qu'une. Comme la mesure de la teneur en eau volumique est faite en même temps que la mesure de la masse volumique, il est possible de directement fournir les valeurs de la masse volumique sèche et de la teneur en eau massique sur le terrain.

2.3 Les méthodes électriques et électromagnétiques (E&EM)

2.3.1 Principe

Les méthodes E&EM sont sensibles à la conductivité électrique σ (ou son inverse la résistivité électrique $\rho = \frac{1}{\sigma}$) et la permittivité diélectrique d'un matériau. La conductivité caractérise la capacité à laisser passer un courant électrique et la permittivité, la capacité à stocker de l'énergie électromagnétique. Sous l'application d'un champ \mathbf{E} harmonique de fréquence f , de pulsation $\omega = 2\pi f$, des courants de déplacement (déplacements de charges liées) et de conduction (mouvements directionnels de charges libres) sont générés, respectivement représentés par les densités de courant \mathbf{J}_D et \mathbf{J}_C . Si on considère un champ électrique harmonique $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(j\omega t)$ où $j^2 = -1$:

$$J_D = j\omega\epsilon\mathbf{E}$$

$$J_C = \sigma\mathbf{E}$$

Alors la densité de courant totale \mathbf{J}_T est :

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_C + \mathbf{J}_D = (\sigma + j\omega\epsilon)\mathbf{E} = (\epsilon - j\frac{\sigma}{\omega})j\omega\mathbf{E}$$

En réalité, les grandeurs σ et ε sont dispersives, c'est à dire qu'elles varient sur la bande de fréquence. Si on pose : $\sigma = \sigma' + j\sigma''$ et $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$. On a alors

$$\mathbf{J}_T = \left[(\sigma' + \omega\varepsilon'') + j\omega \left(\varepsilon' + \frac{\sigma''}{\omega} \right) \right] \mathbf{E}$$

On peut écrire la densité de courant totale \mathbf{J}_T telle que $\mathbf{J}_T = \sigma^* \mathbf{E}$ ou $\mathbf{J}_T = j\omega\varepsilon^* \mathbf{E}$, on a alors :

$$\begin{aligned}\sigma^* &= (\sigma' + \omega\varepsilon'') + j\omega \left(\varepsilon' + \frac{\sigma''}{\omega} \right) \\ \varepsilon^* &= \left(\varepsilon' + \frac{\sigma''}{\omega} \right) - j\omega \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma'}{\omega} \right)\end{aligned}$$

On parle alors de conductivités et permittivités effectives :

$$\sigma_{eff} = \sigma' + \omega\varepsilon''$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon' + \frac{\sigma''}{\omega}$$

telles que $\mathbf{J}_T = (\sigma_{eff} + j\omega\varepsilon_{eff}) \mathbf{E}$ et $\mathbf{J}_T = j\omega \left(\varepsilon_{eff} + j\omega \frac{\sigma_{eff}}{\omega} \right) \mathbf{E}$. Les grandeurs effectives ainsi définies sont des scalaires réels et correspondent à la mesure sur le terrain ou dans le laboratoire. Ces grandeurs illustrent le couplage électromagnétique. Le terme $\omega\varepsilon''$ est associé à des pertes diélectriques en basses fréquences et le terme $\frac{\sigma''}{\omega}$ est associé aux pertes ohmiques à hautes fréquences. Choisir d'étudier σ^* ou ε^* est exactement équivalent et dépend du domaine d'étude et de la technique utilisée. En effet, selon les valeurs de σ et ε et la fréquence considérée, la contribution respective de \mathbf{J}_D ou \mathbf{J}_C peut être très différente.

Habituellement, on assume en basses fréquences (BF) : $J_C \gg J_D$ et en hautes fréquences (HF) : $J_C \ll J_D$. On définit aussi l'angle de perte diélectrique δ :

$$\tan \delta = \frac{\sigma_{eff}}{\omega\varepsilon_{eff}}$$

L'hypothèse dite de HF correspond à $\tan \delta \ll 1$. Ces propriétés sont souvent vérifiées et selon la technique de mesure on associe à la mesure soit σ_{eff} (ou la résistivité électrique $\rho = \frac{1}{\sigma_{eff}}$) soit ε_{eff} , bien que la mesure soit influencée par les deux propriétés physiques.

Le spectre des méthodes E&EM s'étend de l'application de courant électrique continu aux méthodes hautes fréquences (0 - 10 GHz). Selon leurs caractéristiques, ces méthodes possèdent différents volumes d'échantillonnage et mettent en évidence différents phénomènes de

conduction ou de polarisation. Il existe aussi un grand nombre de modèles permettant de relier les propriétés du sol et la mesure de σ_{eff} ou ε_{eff} . Ces modèles sont de différentes natures et possèdent des limitations souvent dépendantes des caractéristiques du milieu ou de la bande de fréquence considérée. Pour faire un choix de méthodes, il convient d'avoir une vision globale des phénomènes physiques, des modèles et des techniques disponibles.

2.3.2 Conduction et polarisation dans les sols

Lors de l'application d'un champ électrique, il y a déplacement de charges et orientation de dipôles. Le premier phénomène est appelé conduction électrique et est caractérisé par σ . Le second est appelé polarisation diélectrique et est caractérisé par ε .

Les sols sont des milieux poreux, tri-phasiques, constitués des particules solides, d'eau et d'air dans le cas de notre étude. Indépendamment les uns des autres, les constituants du sol possèdent des comportements électriques et diélectriques différents (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 Propriétés typiques des différents composants du sol.

	κ [1]	σ [mS/m]
eau	80	10
quartz	4	$< 10^{-1}$
air	1	$< 10^{-3}$

L'assemblage des particules solides et de l'eau est assimilable à un assemblage de domaines de charges électriques plus ou moins polarisables. Par conséquent, les propriétés électriques de l'assemblage "sol" sont liées à l'agencement de ces charges et à leurs proportions respectives. Les propriétés physiques effectives du sol (conductivité et permittivité électrique liées à la mesure) sont le reflet de cet assemblage.

Conduction

La conduction électrique est assurée par les charges libres c'est à dire par les ions ou les électrons. Dans le cas des ions, on parle de conduction électrolytique. Tant que le champ électrique est appliqué dans une direction, les ions se déplacent en fonction de leur charge dans le sens du champ (+) ou dans le sens contraire (-). On conçoit que les ions peuvent se déplacer tant que le milieu est continu. L'air et les particules solides sont considérés comme

isolants électriquement contrairement à l'eau, où les ions sont dissous. Les ions peuvent donc se déplacer tant que les dimensions des pores sont suffisantes et que la solution aqueuse est continue.

La conduction **électronique** correspond à un transfert d'électron. C'est le phénomène de base dans les métaux mais aussi dans les réactions d'oxydo-réduction. Par exemple, ce phénomène se retrouve aux bornes des électrodes. Un courant faradique est associé au transfert de charge métal/solution. Le courant est non-faradique (ou capacitif) lorsqu'il n'y a pas de transfert de charge à travers l'interface et que le courant passe grâce à un effet de capacité, c'est à dire une charge et décharge d'interface. Ceci n'est possible que dans le cas de l'application d'un champ alternatif.

Polarisation

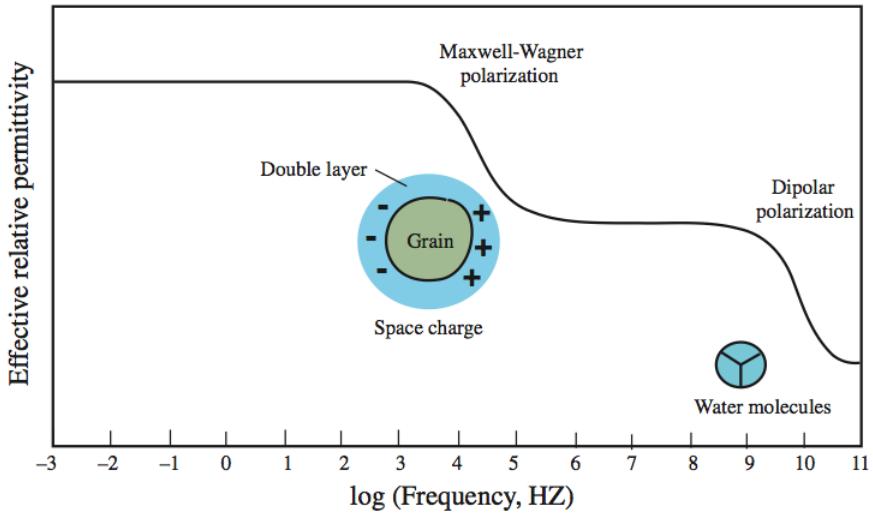
Sous l'application d'un champ électrique, les charges liées (ou dipôles) tendent à s'aligner dans le sens du champ (polarisation). Lorsque le champ disparaît (ou s'inverse), les dipôles prennent un certain temps à revenir à leur état d'équilibre (ou à suivre le champ). Ce phénomène s'appelle la relaxation de polarisation. La fréquence de relaxation est la fréquence pour laquelle l'énergie dissipée est maximale. Sur la bande de fréquence des méthodes géophysiques (du mHz à la dizaine de GHz), on peut observer les phénomènes suivants (Figure 2.9) :

- polarisation moléculaire (ou dipolaire) : Certaines molécules comme la molécule d'eau possèdent un moment dipolaire propre. Elles sont naturellement aléatoirement orientées. Sous l'effet d'un champ électrique, les molécules tendent à s'orienter dans la même direction. Dans le cas de l'eau, la fréquence de relaxation est d'environ 17 GHz à 25 °C.
- La polarisation interfaciale : Cette polarisation est due aux charges libres et apparaît à basses fréquences. Sous l'effet du champ électrique, les charges tendent à se déplacer et à s'accumuler aux interfaces des différents matériaux. Elle englobe plusieurs types de polarisation dont la polarisation de Maxwell-Wagner, la polarisation dite "d'électrode" (présence de particules métalliques au contact de l'électrolyte), la polarisation de la double couche électronique et la polarisation de membrane (alternance de zones de diffusion ioniques différentes). Ces phénomènes apparaissent entre le mHz et 1 MHz. Ils seront expliqués plus en détails dans le chapitre 3.

Les effets de polarisation sont dépendants de la fréquence appliquée, de la mobilité des charges dans le milieu pour les charges libres ou/et des liaisons covalentes présentes. Par exemple, la polarisation interfaciale n'est observable que pour des temps suffisamment longs qui permettent le déplacement des charges. L'amplitude de ce phénomène est représentatif de dimensions surfaciques dans le matériau et son observation en fréquence peut fournir des

informations sur la constitution géométrique du sol.

a) Classical sketch of dielectric dispersion in geophysics



b) Sketch of dielectric dispersion used in electrochemistry

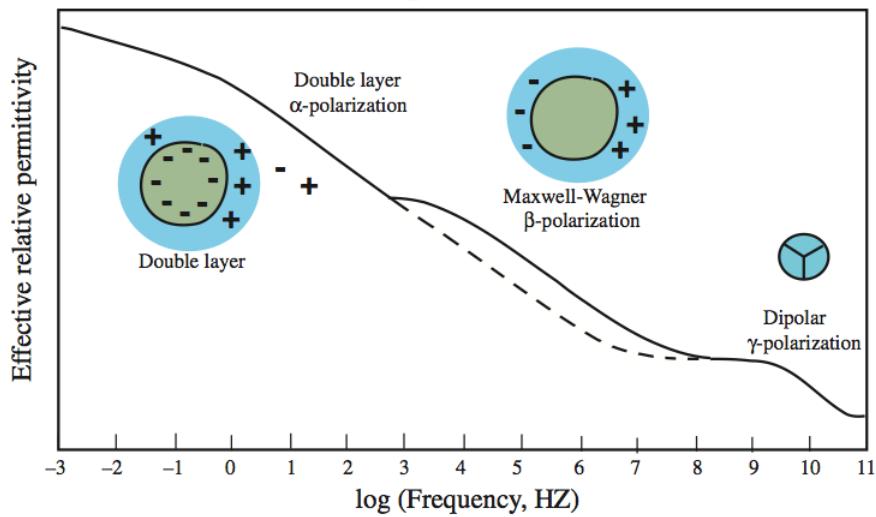


Figure 2.9 Évolution et proposition des différents phénomènes de polarisation le long de la bande de fréquence (extrait de Revil, 2013b).

Modèles de conductivité et permittivité électrique

À l'origine, le but des méthodes géophysiques est de pouvoir estimer à partir de la détermination de σ ou de ε les types de matériaux constituant le sol et leurs proportions. On appelle modèle une formulation mathématique qui permet de faire correspondre la réponse (σ ou/et ε) aux propriétés du milieu. On distingue quatre familles de modèle (Van Dam *et al.*, 2005) :

Analytiques : Ces modèles décrivent analytiquement le comportement fréquentiel d'un matériau en prenant en compte les phénomènes de relaxation dipolaire (pertes diélectriques). Le plus courant est le modèle de permittivité complexe de Cole-Cole (eq. 2.1).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^c} \quad (2.1)$$

Où ϵ_∞ est la permittivité du milieu à très hautes fréquences, ϵ_s est la permittivité statique (courant continu), τ est le temps de relaxation et c un paramètre caractérisant la distribution des temps de relaxation.

Ces modèles décrivent le comportement fréquentiel et ils sont utilisés en fonction de la forme du spectre observé. Néanmoins, ils ne sont pas nécessairement reliés au phénomène physique.

Lois des mélanges : Pour un milieu composite tel qu'un sol, chacun des composants possède ses propres caractéristiques physiques. Chacun contribue au comportement EM du milieu. On trouve dans la littérature des lois dites "de mélanges" (*mixing model* en anglais) qui évaluent la permittivité et la conductivité totale du milieu selon la relation suivante (eq 2.2) :

$$\epsilon^{*\eta} = \sum \nu_i \epsilon_i^{*\eta} \quad (2.2)$$

ν_i et ϵ_i^* sont respectivement la proportion volumique et la permittivité complexe du constituant i. η est un exposant dépendant de la fréquence et du calibrage. η est généralement de l'ordre de 0.5.

La constante diélectrique $\kappa = \epsilon/\epsilon_0$, ϵ_0 permittivité du vide, des matériaux secs du génie civil est $\kappa_s \approx 4$ alors que celle de l'eau est $\kappa_w \approx 80$. Les variations des propriétés physiques sont souvent associées à des variations de la portion volumique d'eau. La validité de la loi des mélanges résulte de la validité des sous-ensembles volumiques identifiés et des propriétés associées. Une formule très connue est la formule de CRIM (Complex Refraction Index Model, eq 2.3) :

$$\sqrt{\epsilon} = \phi s_w \sqrt{\epsilon_w} + (1 - \phi) \sqrt{\epsilon_s} + \phi(1 - s_w) \sqrt{\epsilon_a} \quad (2.3)$$

Empiriques et semi-empiriques : Les modèles empiriques et semi-empiriques naissent à partir d'un protocole expérimental et d'un échantillonnage donné. La plupart des modèles présents dans la littérature sont des modèles empiriques. Les plus courants sont les lois d'Archie (Archie, 1942) pour la conductivité (eq 2.5) et de Topp (Topp

et al., 1980) pour la constante diélectrique (eq 2.4).

$$\kappa = 3.03 + 9.3 \theta + 146 \theta^2 - 76.7 \theta^3 \quad (2.4)$$

$$\sigma = a \sigma_w \phi^n s_w^m \quad (2.5)$$

où κ est la constante diélectrique mesurée, σ_w la conductivité du fluide, n et m et a sont des constantes et dépendent de la texture du sol. m est appelé le facteur de cémentation et n est le facteur de saturation.

Théorie des milieux effectifs : Cosenza *et al.* (2009) proposent un résumé sur ces théories. La théorie des milieux effectifs consiste en une approche itérative. Dans un milieu uniforme, on ajoute successivement une inclusion d'un autre matériau. À chaque étape on peut calculer la propriété effective. Cette approche nécessite une approximation géométrique. Elle se base sur la théorie des particules en solution diluées et elle prend rarement en compte les phénomènes d'interfaces et d'interaction. Les lois obtenues avec la théorie des milieux effectifs sont aussi des lois volumiques mais obtenues avec une approche différentielle.

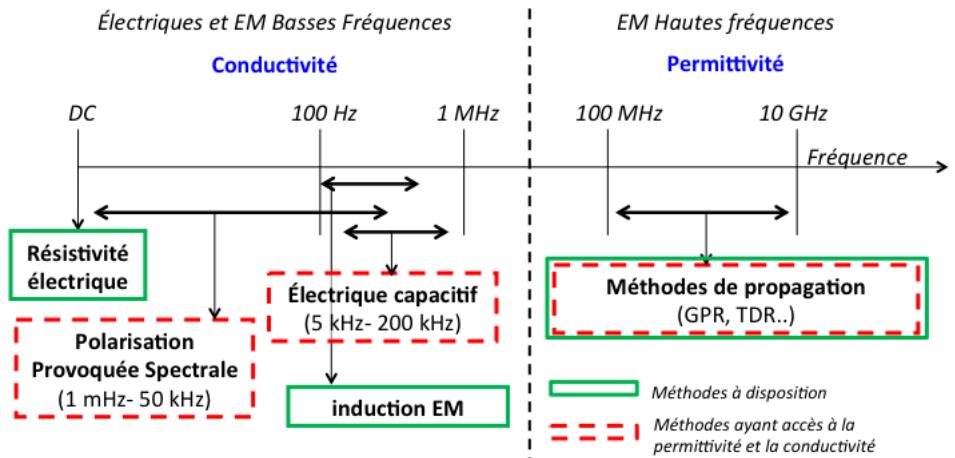
L'organisation des particules, leurs formes, le degré de compactage vont influencer la mesure, c'est à dire les différents mécanismes de conduction ou de polarisation. L'influence de la granulométrie et de la minéralogie est généralement présente dans les modèles à travers les constantes de calibrage. Le facteur de cémentation présent dans la formule d'Archie est dépendant de la forme des particules. L'organisation des particules affecte la conductivité électrique en créant des passages plus ou moins préférentiels pour le courant (Rey et Jongmans, 2007; Rey *et al.*, 2006). Elle est liée à la notion de pores connectés ou non connectés. Il faut alors faire la différence entre la porosité effective (pores connectés) ou la porosité totale (Garambois *et al.*, 2002; Mavko *et al.*, 2009). Plus on descend en fréquence, plus les caractéristiques géométriques du sol affectent les propriétés mesurées (Arcone *et al.*, 2008; Curtis, 2001).

Dans un sol géotechnique compacté, on s'attend à voir apparaître des phénomènes de dispersion électromagnétique non négligeables même aux hautes fréquences. Saarenketo (1998) propose une expérience pour investiguer les propriétés diélectriques de l'eau dans les sols fins soumis au compactage. On remarque que pour des sols faiblement compactés, la constante diélectrique semble suivre la loi de Topp et la conductivité électrique semble suivre la loi d'Archie. Lorsque le sol est compacté, en augmentant la teneur en eau massique de 0 à 40%, l'auteur distingue une première phase où la constante diélectrique augmente peu et presque linéairement jusqu'à $w \approx 10\%$ puis une seconde phase de croissance exponentielle jusqu'à 25-30% de teneur en eau massique. La dernière phase montre une montée quasi linéaire de

la constante diélectrique. Ces trois phases sont associées respectivement à la présence de l'eau adsorbée ($w < 10\%$), l'eau capillaire (10-25%) et l'eau libre ($w > 25\%$). La partie imaginaire de la permittivité pour les sols compactés étudiés est observée sur la même plage de teneur en eau massique et pour des fréquences correspondantes à la gamme radar (entre 100 MHz et 3 GHz). Pour des teneurs en eau inférieures à 10%, la partie imaginaire reste faible mais augmente rapidement quelque soit la fréquence pour des teneurs en eau supérieures à 10%. Arcone et Boitnott (2012) montrent que le pourcentage volumique de l'eau adsorbée par les particules fines décroît avec l'augmentation de la taille des particules. Pour des fréquences inférieures à 100 MHz et pour des particules de diamètres inférieurs à 20 μm , la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité mesurée sont du même ordre de grandeur.

2.3.3 Techniques

En géophysique, on dispose d'un large éventail de techniques de mesure le long de la bande de fréquence du courant continu ($f = 0$) au gigahertz. Certaines techniques ont atteint un niveau de développement tel que l'on peut accéder conjointement à σ et ε . Les applications diffèrent en fonction des capacités de détection des méthodes et de leur efficacité. La figure 2.10 fait un état des lieux des méthodes potentielles et celles actuellement disponibles dans les laboratoires associés à ce travail.



Méthodes de propagation EM

Le radar géologique ou GPR (*Ground Penetrating Radar* en anglais) et la méthode TDR (Time Domain Reflectometry) sont tous deux des systèmes qui émettent une onde de fréquence centrale (ou fréquence effective pour la TDR) entre 50 MHz et 4 GHz. On mesure ensuite l'onde renvoyée par le sol. Une sonde TDR est constituée de tiges (ou plaques) métalliques servant de guides d'onde. L'impédance de contact avec le sol produit une onde refléchie. Les antennes GPR sont constituées d'un émetteur et d'un récepteur. On distingue 4 types d'ondes : directe dans l'air, directe dans le sol, refléchie et refractée dans le sol. Le GPR en mode reflexion mesure l'onde refléchie et est principalement utilisé pour la détection des interfaces et les estimations d'épaisseurs. La mesure GPR en mode CMP (Common Mid-Point) et WARR (Wide Angle Refraction Reflection) accède à l'onde directe dans le sol (DGW pour Direct Ground Wave). Le GPR en forage mesure une onde directe en transmission et une onde refléchie (ou diffractée) en mode réflexion (déport constant).

Pour le GPR et la TDR, les mesures se font dans le domaine temporel et l'on fait l'approximation des faibles pertes diélectriques. On pose pour chacun des cas :

$$t = \frac{\text{Distance} \sqrt{\kappa_a}}{c}$$

Distance est la distance totale de parcours de l'onde ($2l$ avec l longueur de la tige pour la TDR et $2 \times \sqrt{\left(h^2 + \left(\frac{s}{2}\right)^2\right)}$ avec h l'épaisseur à l'interface de réflexion et s la séparation entre l'émetteur et le récepteur si on mesure l'onde directe. κ_a est la constante diélectrique mesurée, différente de la partie réelle de la permittivité du matériau aussi appelée constante diélectrique apparente. (White *et al.*, 1994).

Ces deux méthodes diffèrent par leurs volumes d'investigation et leurs applications.

GPR : Il est plus couramment utilisé pour la détection d'interfaces que pour la mesure quantitative de la teneur en eau. Dans la littérature cependant, il s'avère être un outil avec un fort potentiel de développement (Huisman *et al.*, 2003; Grote *et al.*, 2005). Ces dernières années ont vu le développement du GPR comme outil pour la détermination quantitative de la teneur en eau volumique (Wijewardana et Galagedara, 2010; Alumbaugh *et al.*, 2002; Huisman *et al.*, 2001), bien que (Robinson *et al.*, 2008) positionne la détermination de la teneur en eau comme un développement secondaire de l'utilisation du GPR. Greaves *et al.* (1996) proposent une étude où des mesures CMP sont réalisées à différentes fréquences.

Le traitement de données radar est copié sur le traitement des données de la sismique (Sandmeier, 2009), où l'on fait l'approximation de rai. Une des difficultés d'exploitation du signal

GPR est le pointé et la discrimination des temps d'arrivée. À titre indicatif, pour des matériaux routiers bitumineux (HMA - Hot Mix Asphalt), Liu (2007) (cité d'après Chen et Zhang, 2009) précise qu'une erreur d'estimation de 2-5% sur la vitesse de l'onde entraînerait une erreur de 0.8-1.4% sur la teneur en eau volumique et une erreur de 10 à 20% sur la saturation du matériau. L'inversion du signal radar en onde complète est en développement assez récent (Lambot *et al.*, 2008) et devrait permettre à terme d'obtenir la permittivité complexe du milieu.

Le volume d'échantillonnage du GPR est lié au lobe de rayonnement de l'antenne. Les antennes basses fréquences possèdent un volume d'échantillonnage supérieur à celui des hautes fréquences. Galagedara *et al.* (2005) fournit des résultats (Tableau 2.4 pour une étude en onde directe). Jusqu'à présent, l'information contenue dans le signal mesuré du GPR a été peu exploitée. L'analyse du spectre du signal pourrait fournir une information quantitative sur la teneur en eau du milieu (Benedetto, 2010).

Tableau 2.4 Profondeur d'investigation en onde directe dans le sol (DGW) évaluée par Galagedara *et al.*, 2005, tableau 3, par méthodes numériques.

κ	θ	100 MHz	200 MHz	450 MHz	900 MHz
3	5%	1.09 m	0.57	0.28	0.16 m
20	35%	0.45 m	0.25	0.14	0.09 m

TDR : La littérature est abondante sur la sonde TDR, son design, ses applications, les différentes méthodes de calibrage et le traitement du signal (White et Zegelin, 1995; Noborio, 2001; Robinson *et al.*, 2003). Robinson *et al.* (2003) décrit les avantages de la TDR : obtenir avec précision la permittivité d'un matériau, la bonne relation entre la permittivité apparente mesurée et la teneur en eau, et la possibilité de mesurer la conductivité électrique en même temps. Pouvoir extraire la vitesse et l'atténuation du même signal et en déduire une permittivité et une conductivité apparentes peut à terme déboucher sur la permittivité complexe du milieu (Leidenberger *et al.*, 2006). La plupart des relations empiriques de ε sont déterminées avec la sonde TDR (Malicki *et al.*, 1996; Whalley, 1993; Topp *et al.*, 1980).

Le volume investigué avec la TDR dépend de la géométrie de la sonde et des propriétés diélectriques du sol (White et Zegelin, 1995; Robinson *et al.*, 2003). On peut cependant noter que Knight *et al.* (1994) produit les solutions analytiques du volume investigué en considérant la densité de distribution de l'énergie. Ce volume reste néanmoins faible et *a priori* inférieur au REV, ce qui nécessite un nombre important de mesures pour obtenir une bonne représentativité de la variabilité du sol (Evett et Parkin, 2005).

Les mesures faites par TDR sont aussi influencées par la longueur des tiges et par la mise en

place. Des tiges trop courtes rendent difficile l'acquisition du signal et des tiges trop longues augmentent les interférences dues à la conductivité du sol. Les effets de compactage lors de la mise en place augmenteraient le stockage de l'énergie à proximité des tiges (Robinson *et al.*, 2003).

Techniques électriques et capacitives

Les méthodes électriques consistent à injecter un courant continu entre deux électrodes (dipôle d'injection) et à mesurer le potentiel entre deux électrodes (dipôle de potentiel). La loi d'Ohm permet ensuite d'évaluer la résistivité apparente ρ entre ces deux dipôles d'électrodes via un facteur géométrique K_{geom} :

$$\rho = K_{geom} \frac{V}{I}$$

La méthode de résistivité électrique est largement utilisée sur des sols dits *naturels* (à l'opposé des sols géotechniques travaillés) pour le suivi d'infiltration, le positionnement des couches saturées et non saturées et l'étude de la variabilité de la teneur en eau (Corwin et Lesch, 2005; Pellerin, 2002). Le courant injecté est en réalité un courant pulsé à très basse fréquence. Les phénomènes de polarisation peuvent être évalués en observant la décharge du potentiel mesuré. On évalue alors la chargeabilité du matériau (liée à la conductivité complexe). On appelle cette technique la Polarisation Provoquée (PP ou IP, *Induced Polarization*, en anglais). Les tomographies de résistivité électrique (ERT : *Electrical Resistivity Tomography*) sont des protocoles consistant à faire varier les dipôles d'injection et de mesure sur une série d'électrodes implantées dans le sol. On peut généralement choisir de réaliser la mesure IP en simultané avec le même appareillage. L'extension latérale de la mesure et la profondeur d'investigation dépendent des caractéristiques géométriques du protocole de mesure et des propriétés électriques du sol. Une augmentation de la séparation entre les dipôles d'injection et de potentiel provoque une augmentation de la profondeur d'investigation mais augmente aussi le volume de sol mesuré. L'ERT ne possède pas de restriction particulière au niveau des propriétés électriques du milieu ausculté. La grande plage de valeurs de résistivité dans les matériaux terrestres en fait une technique privilégiée (Rey et Jongmans, 2007; Reynolds, 1997). Un procédé d'inversion des mesures permet de proposer un modèle de résistivité en fonction de la profondeur (Loke, 2002). La cartographie de valeurs de résistivité obtenues avec cette technique produit un modèle qui donnerait théoriquement des données identiques à celles du terrain.

Récemment, la mesure d'impédance complexe, une technique dite de 4-points et proche de la résistivité électrique, a été normalisée pour la détermination *in situ* de la teneur en eau et de la masse volumique (ASTM, 2011). Le principe de la mesure d'impédance complexe

est décrite en détails par Kuras *et al.* (2006). Elle est aussi la base du développement des systèmes capacitifs. À l'instar des techniques de résistivité électrique, les systèmes capacitifs possèdent des électrodes non-invasives ce qui permet le développement d'applications pour les ouvrages du génie civil (Geraads *et al.*, 1992; Chouteau *et al.*, 2003). Les systèmes capacitifs permettent la prise de mesure en continu (Kuras *et al.*, 2006). Ils fonctionnent sur une bande de fréquence allant de quelques kiloHertz à quelques centaines de kiloHertz. Les données obtenues peuvent être traitées comme les données de résistivité électrique tant que l'approximation du courant continu est vérifiée.

Les techniques électriques et capacitatives ont la particularité de pouvoir produire directement la mesure de la conductivité complexe à travers l'injection d'un courant et la mesure d'un potentiel :

$$Z = \frac{V}{I} = |Z|e^{j\varphi}$$

Où φ est l'angle de phase défini par $\tan^{-1} \varphi = \frac{\Im(Z)}{\Re(Z)}$

2.3.4 Techniques normalisées

Depuis 2005, on observe du côté américain la normalisation de méthodologies permettant de mesurer conjointement la densité sèche et la teneur en eau massique avec des méthodes électromagnétiques. Tout d'abord, la sonde TDR (Time Domain Reflectometry) avec la norme ASTM D6780 puis la méthode par impédance complexe (ASTM D7698) et plus récemment, en 2013, la spectroscopie d'impédance électrique (EIS, ASTM D7830). Ces trois méthodes sont dérivées de la géophysique et font appel aux propriétés électriques et diélectriques des sols. Toutefois, la méthodologie proposée par les normes est un calibrage semi-empirique de la réponse de l'appareil par rapport aux propriétés géotechniques des sols. Ceci signifie que ces méthodes sont fiables pour l'échantillonnage et les milieux pour lesquels elles ont été calibrées mais il n'existe pas de relation avec les phénomènes physiques en jeu.

On observe l'apparition sur le marché de systèmes faciles d'utilisation. Les trois appareils qui ressortent à ce jour et associées à ces normes sont :

- la sonde TDR de Durnham geo : le MDI2020, développé après les travaux de Purdue University (Durham, 2005) ;
- le SDG200 de Transtech Measurements (www.transtechsys.com) ;
- le H-4114SD EDG de Humboldt (www.humboldtmfg.com).

Time Domain Reflectometry (TDR)

La sonde TDR est un guide d'onde. Elle est constituée de 2 à 4 branches de métal (3 sur la figure 2.11) qu'on insère dans le sol. Un onde électromagnétique balayée entre 200 MHZ et 1 GHz est envoyée dans les tiges. L'impédance de contact entre l'extremité de la tige et le sol va créer une réflexion et l'onde va revenir vers le capteur de signaux. Le temps de trajet dépend alors de la longueur de la tige (L_p sur la figure 2.11b) et des propriétés électriques du milieu. Comme le montre la figure 2.11b, on déduit ce que les utilisateurs de la TDR appelleront une constante diélectrique apparente κ_a et une conductivité électrique apparente EC_a de la mesure du signal.

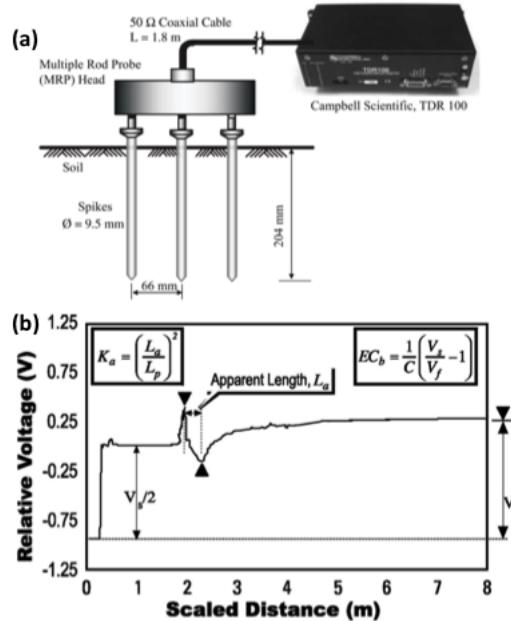


Figure 2.11 TDR : Schéma et Principe. (a) Sonde TDR, extrait de Yu & Dvovich 2004, et (b) principe de mesure (extrait de la norme D6780)

De nos jours, l'avantage de la TDR réside dans la très bonne qualité de signal et les nombreuses études de ces 30 dernières années qui en font un outil extrêmement connu et très utilisé. De plus, les sondes TDR sont maintenant commercialisées et les programmes internes donnent directement les valeurs pour lesquelles elles sont programmées sans avoir à traiter le signal. La formule de Topp *et al.* (eq. 2.4) donne généralement de bonnes approximations pour de larges gammes d'humidité et de sols et elle reste valide entre 100 MHz et 1 GHz. Néanmoins, elle ne tient pas compte des effets liés à la densité du sol et elle est mise en défaut dans le cas des sols fins, argileux et compactés (Yu et Drnevich, 2004). D'autres auteurs (Lin,

2003; Thomas *et al.*, 2010; Yu et Drnevich, 2004) ont constaté une relation linéaire entre κ_a normalisée par γ_d et la teneur en eau massique :

$$\sqrt{\kappa_a} \frac{\gamma_w}{\gamma_d} = aw + b$$

Les facteurs a et b sont dépendants du calibrage. Des travaux s'inspirant des mesures électriques (Archie, 1942; Rhoades *et al.*, 1976) permettent de lier la EC_a à γ_d et w . Ainsi, la méthodologie proposée dans la norme (ASTM, 2005) consiste en un calibrage adéquat de la mesure de κ_a et EC_a en fonction du sol étudié et n'est pas directement en rapport avec le phénomène physique de propagation.

Mesure par impédance complexe

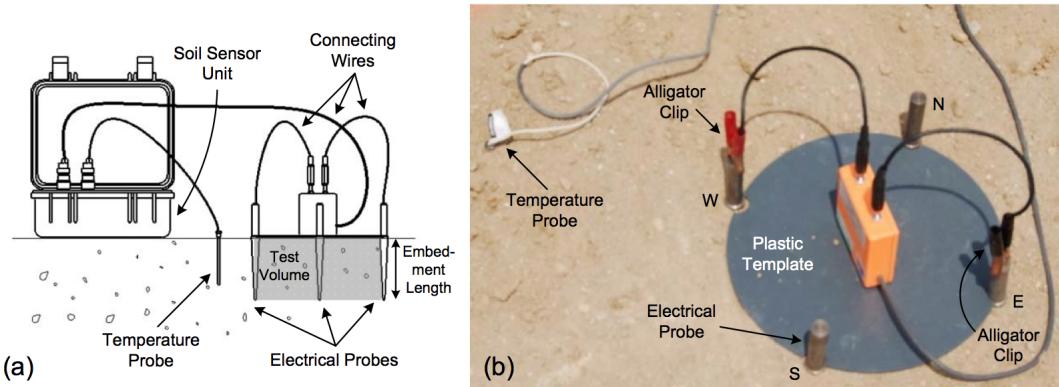


Figure 2.12 EDG : Principe et illustration.(a) Principe sonde EDG de Humbolt, (b) sonde EDG de Humbolt sur le terrain (extrait de Meehan et Hertz, 2013).

Le concept proposé est très simple. À partir de 4 tiges métalliques disposées en carré sur le sol, on injecte un courant I entre deux électrodes et on mesure un potentiel V entre les deux autres ainsi que la différence de phase entre V et I . Le système commercialisé par Humbolt (Figure 2.12) fonctionne à 3 MHz. On suppose que l'ensemble réagit comme un circuit RC électrique. De l'impédance complexe mesurée Z , on déduit alors R et C . Le système est calibré considérant les relations :

$$\gamma = aZ + b$$

$$\theta = c \frac{C}{R} + d$$

Où γ et θ sont la densité et la teneur en eau volumique ; a , b , c et d sont des paramètres de calibrage. On peut alors remonter au couple (γ_d, w) . Cette méthode semble bien fonctionner

si le calibrage est réalisé correctement et les résultats fournis sont en adéquation avec les sondes nucléaires (Meehan et Hertz, 2013). Néanmoins, elle ne passe pas par une évaluation de propriétés électriques et diélectriques apparentes du sol, ce qui empêche sa comparaison directe avec d'autres méthodes E&EM.

Spectroscopie d'impédance électrique

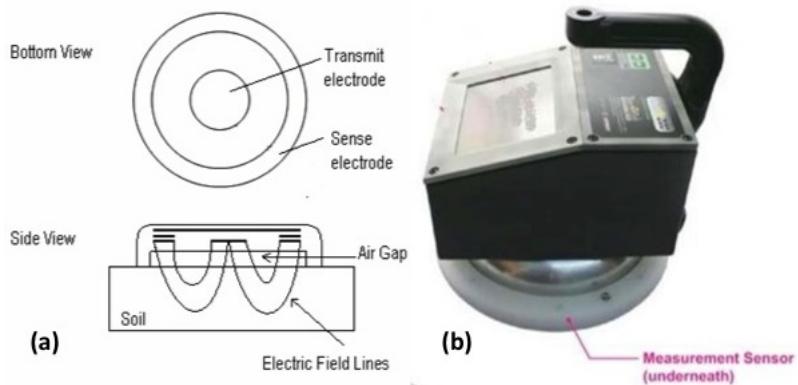


Figure 2.13 SDG : Principe et illustration. (a) Principe de la sonde capacitive. Le volume d'échantillonnage est évalué à 340 cm^3 pour un disque de 28 cm de diamètre, (b) sonde SDG 200 de TransTech sur le terrain

Derrière le nom donné à la norme D7830 se cache une méthode plutôt connue et développée sous le nom de sonde diélectrique coaxiale à terminaison ouverte. D'après la norme, le seul fournisseur connu de ce type de sonde pour l'application aux sols est Transtech. Le brevet correspondant explique que le système se base sur une large base de données et sur une analyse "intelligente". Considérant un certain modèle prédéfini, le système effectue une régression de la mesure sur la bande de fréquence 300 kHz-40MHz (d'après Pluta et Hewitt, 2009), puis il détermine les paramètres du sol en fonction de la base de données. Le système est montré à la figure 2.13)

2.3.5 Potentiel de développement

Les trois systèmes se basent sur un calibrage à partir de données acquises antérieurement à l'évaluation du compactage. De plus la sonde TDR et la mesure par impédance complexe proposée sont invasives. Bien que les sondes nucléaires soient aussi invasives, il serait intéressant de trouver une méthode qui permette une mesure totalement non destructive. Le SDG200 s'applique uniquement depuis la surface et répondrait à ce critère. Une comparaison du MDI2020 avec le SDG200 est faite par Sotelo (2013). La sonde TDR aurait a priori une

meilleure efficacité.

Toutes ces méthodes restent ponctuelles et le lien entre la mesure et le phénomène physique lié à la mesure reste très faible. Elles sont une réponse rapide au besoin d'éviter l'utilisation de sondes nucléaires. Leur argument de vente principal étant la non-nécessité d'accréditation et de contraintes de transport. Ces techniques possèdent de faibles volumes d'investigation, similaires en cela aux sondes nucléaires. Lors d'une mise en place de fondation de chaussée en trois couches, la mesure est faite une fois par couche, le résultat doit être rapide pour que l'entrepreneur puisse continuer les travaux. Comme l'épaisseur d'une couche est d'environ 30 cm, on peut s'interroger sur la représentativité de la mesure ponctuelle et relativement superficielle des nouvelles méthodes développées.

Lors de la mise en place d'un sol, on souhaite surtout que la densité sèche soit maximale et peu variable sur l'ensemble de la zone de travail. La teneur en eau est susceptible de montrer une forte variabilité spatiale. Il serait intéressant de pouvoir développer un système non invasif offrant une profondeur d'investigation réglable et la possibilité de cartographier la zone d'étude en continu. Ce type de système présenterait l'avantage de pouvoir aussi contrôler la stabilité et la pérennité de la structure.

Il existe une panoplie de techniques E&EM potentiellement applicables (Figure 2.10) orientées vers la mesure de σ ou ε et acceptées en géotechnique. Leurs volumes d'échantillonnage sont variables (Tableau 2.5), dépendants uniquement de la géométrie pour la méthode en résistivité électrique mais aussi des propriétés du sol et de la fréquence pour les autres méthodes.

Tableau 2.5 Ordre de grandeur des volumes en jeu. $f(a)$ signifie fonction de l'espacement des électrodes. Le volume d'investigation du GPR est lié à la fréquence, à la configuration géométrique de l'antenne et à la teneur en eau.

méthode	DC et PP	EMI	GPR	TDR	sondes neutrons à	gammadensimètre
ordre de grandeur	$f(a)$	$\text{cm}^3 - \text{m}^3$	$\text{cm}^3 - \text{m}^3$	dm^3	cm^3	dm^3

Pour développer une technique robuste d'évaluation de la teneur en eau massique et de la densité sèche avec les méthodes E&EM, il existe au moins deux voies d'études :

- utiliser des modèles déjà acquis et vérifiés avec des méthodes connues et construire une approche multi-méthodes ;
- considérer une méthode fournissant deux informations.

La première proposition a été abandonnée pour ce travail. On évoquera les deux principales raisons :

- La difficulté à faire le lien entre les modèles en DC et les modèles en HF : La permittivité et la conductivité sont deux propriétés dispersives, c'est à dire qu'elles varient sur la bande de fréquence. Elles sont considérées constante dans la plupart des modèles.
- le lien entre les volumes d'investigation : la mesure est le résultat d'une moyenne des propriétés physiques du milieu sur un volume qui dépend de la configuration géométrique et de la fréquence.

Par ailleurs, une thèse précédente (Beck, 2008) porte sur cette approche. Des mesures ont été réalisées sur un limon A1 compacté à différents pourcentages de l'Optimum Proctor. Les mesures faites en laboratoire avec la méthode de résistivité électrique et à grandeur réelle avec la TDR, le GPR, une EMI (EM38) sont extrêmement nombreuses. L'expérience retenue montre qu'il est difficile de lier aisément les résultats des différentes méthodes sans une meilleure vision des phénomènes (Cyrille Fauchard, 2011, communication personnelle).

La seconde proposition correspond à la mesure de deux informations avec une même méthode. Ce qui est déjà fait par les trois systèmes présentés précédemment. Pour des méthodes grand rendement et permettant de cartographier de larges zones, le radar géologique (GPR : Ground Penetrating Radar), le CCR (Capacitively Coupled Resistivity) et la méthode PP (polarisation provoquée) sont des systèmes envisageables. En effet, l'évolution de la technologie et du traitement de signal lors des deux dernières décades permettent maintenant l'obtention directe de la conductivité complexe ou de la permittivité complexe. De nombreux éléments du sols influencent de façon similaire la permittivité et la conductivité électrique. Il est difficile de pouvoir déterminer quels sont les paramètres les plus pertinents pour la description du phénomène. La compréhension des phénomènes interfaciaux intervenant dans la mesure en conductivité complexe dans le domaine des basses fréquence a fait un bond en avant dans la dernière dizaine d'années. La technique correspondante s'appelle la PPS, Polarisation Provoquée Spectrale (ou SIP : Spectral Induced Polarisation). Elle présente encore de nombreux inconvénients pour l'application sur le terrain. Cependant, la PP est réalisable plus facilement et répond aux mêmes phénomènes que la PPS. La CCR est une technique de plus en plus convoitée. Les méthodes permettant d'accéder à la conductivité nécessite généralement l'utilisation d'électrodes galvaniques et sont donc invasives. La CCR considère l'utilisation d'électrodes capacitatives et permet une mesure équivalente mais sans insertion d'électrodes et avec une possibilité de mobilité de l'appareil. Il existe quelques systèmes commercialisés et des prototypes en développement.

Sur l'aspect monétaire⁵, malgré leur coût élevé (environ 14000 euros pour chaque nouvelle source achetée), les sondes nucléaires sont rentables (2000 euros d'argent frais par journée, au minimum 20 sorties par an). Les trois systèmes commercialisés présentent en comparaison un

5. à l'échelle de l'établissement d'étude CEREMA

faible coût mais ne sont pas encore normalisés en France. Sous réserve de bases de données adéquates, le SDG, l'EDG et la TDR pourraient être normalisés dans l'année en France. En se tournant vers le développement de la PPS pour les sols compactés et les modèles de conductivité complexe, on se tourne vers une voie en évolution de la géophysique et, à terme, une possibilité de cartographie à grand rendement des terrains et des ouvrages.

CHAPITRE 3 LA PPS ET SON APPLICATION EN LABORATOIRE : REVUE DE LITTERATURE

La Polarisation Provoquée Spectrale consiste en la mesure de l'impédance électrique complexe aux basses fréquences, généralement entre 1 mHz et 10 kHz. Elle est aussi appelée Spectroscopie d'Impédance (ou EIS, Electrical Impedance Spectroscopy en anglais) ou Spectroscopie diélectrique lorsqu'elle est appliquée en électrochimie (pour l'étude de la corrosion par exemple) ou dans le domaine biomédical, entre autres pour l'étude des électrodes et des tissus vivants et sur une bande de fréquence plus large (mHz-MHz).

La Polarisation Provoquée Spectrale est particulièrement fascinante. D'une part, par le volume d'information enregistré et d'autre part, par les nombreux paramètres qui l'influencent. En particulier, la PPS est influencée par la porosité et la saturation, ce qui en fait une technique attrayante considérant les objectifs du présent travail. Plusieurs théories expliquent la polarisation observée sur la bande de fréquence étudiée et les nombreux travaux publiés ces vingt dernières années analysent, paramètre par paramètre, le rapport entre la mesure et les propriétés du sol. De nos jours, il n'y a pas encore de consensus général sur les causes exactes et les dimensions caractéristiques de la polarisation observée. Cependant, des modèles phénoménologiques simples et précis commencent à être applicables.

Ce projet de recherche concerne un domaine d'application ciblé et vise à mettre en place des mesures PPS pour des sols non saturés. Dans ce contexte, la mesure est délicate à réaliser et les différentes études montrent des résultats variés. La première partie de cette revue introduit la mesure de conductivité complexe et les phénomènes de conductivité de surface. On y décrit le lien entre la réponse PPS et les propriétés des sols.

La mesure PPS est délicate à mettre en place en laboratoire et requiert une certaine expertise. En effet, les effets parasites causés par une mauvaise conception expérimentale sont rapidement du même ordre de grandeur que le signal recherché. La seconde partie est consacrée aux problématiques liées à l'application de la PPS en laboratoire.

Par la suite, le chapitre 4 montrera la réalisation pratique.

3.1 L'effet PP

3.1.1 Bref historique

La première observation de l'effet PP (Polarisation Provoquée) est attribuée à Conrad Schlumberger au début du XXème siècle (d'après Sumner, 1976)¹. Ce phénomène est provoqué par l'injection de courant et il est observé par une réponse en tension retardée (Sumner, 1976). Alors que la résistivité représente les pertes ohmiques, l'effet PP représente l'aspect réactif du milieu et il est lié à la présence d'interface. Ce type de réponse en potentiel fait penser à la polarisation d'électrode, lorsque le transfert de charge du conducteur ionique (électrolyte) au conducteur électronique (métal) entrave le passage du courant tel qu'observé en électrochimie (Marshall et Madden, 1959)². Pour certains, il fut, à tort, associé uniquement à la présence de particules métalliques disséminées (Bleil, 1953), mais à la même période, l'effet PP fut aussi observé dans les argiles (Vacquier *et al.*, 1957). Que ce soit pour les particules métalliques ou les argiles, le rapport entre l'effet PP et la taille des particules est clairement souligné (Vacquier *et al.*, 1957; Bleil, 1953; Wait, 1958).

Les travaux de Marshall et Madden (1959) généralisent l'effet PP à toutes barrières chimiques ou électrochimiques qui entravent le mouvement des charges. Ainsi, ils étendent l'effet PP à la présence de zones où la mobilité ionique est différente. Cet effet est appelé polarisation de membrane. Ils soulignent que la polarisation d'électrode et la polarisation de membrane sont difficilement dissociables car elles interviennent sur la bande de fréquence.

Bien qu'il ait été montré que l'effet PP associée à la mesure de résistivité pouvait être appliquée à l'hydrogéologie (Vacquier *et al.*, 1957; Bodmer *et al.*, 1968), la PP connaît principalement un essor au niveau de l'exploration minérale (Sumner, 1976).

L'effet PP peut être observé dans le domaine temporel (PPDT : polarisation provoquée dans le domaine temporel) et dans le domaine fréquentiel (PPDF : polarisation provoquée dans le domaine fréquentiel). La Polarisation Provoquée Spectrale (PPS) est une application sur large bande de fréquence de la PPDF. Bien que les modèles soient développés dans le domaine fréquentiel (Marshall et Madden, 1959; Wong, 1979; Pelton *et al.*, 1978), on associe la sous utilisation de la PPS au XXème siècle au manque d'instrumentation adaptée (Noel, 2014; Okay, 2011; Slater et Lesmes, 2002b). La mesure sur le terrain est perturbée par des effets de couplages électromagnétiques (Vacquier *et al.*, 1957; Pelton *et al.*, 1978) et la mesure PPS

1. Historique inspiré de Okay (2011) et Noel (2014)

2. Il est important de noter que le terme d'*induced polarization* en anglais est une traduction littérale de *polarisation provoquée*. Ce terme est controversé car, en physique, il supposerait un phénomène d'induction magnétique (Sumner, 1976). Un terme anglais exacte serait *interfacial electrically induced polarization* (Marshall et Madden, 1959) pour préciser que c'est un effet diélectrique - ou bien que ça a l'allure d'un effet diélectrique - observable lors de l'application d'un champ électrique et du à la présence d'interfaces.

prend un temps considérable alors que les phénomènes sont encore peu compris (Ward *et al.*, 1995).

C'est dans les années 80 que la caractérisation sur large bande de fréquence commence à apparaître (Olhoeft, 1985; Vinegar et Waxman, 1984; Knight et Nur, 1987). Vinegar et Waxman (1984) et Olhoeft (1985) soulignent tous deux l'importance du montage expérimental et du choix des électrodes. Plus tard, Vanhala et Soininen (1995) reviendront en détail sur la PPS en laboratoire en soulignant que, jusqu'alors, la précision des montages était encore faible. Des systèmes extrêmement performants ne feront leur apparition que dans les années 2000 (Zimmermann *et al.*, 2008).

La PPS doit sa popularité actuelle à son lien avec la perméabilité hydraulique, qui est un paramètre important autant dans le domaine pétrolier qu'en environnement et en géotechnique. En 1987, Vinegar et Waxman déposent un brevet sur une méthode de détermination *in situ* de la distribution de tailles de pore et la perméabilité hydraulique à partir de l'effet PP³. Pour l'industrie pétrolière la perméabilité hydraulique est nécessaire pour évaluer la rentabilité commerciale du réservoir. En hydrogéologie, la cartographie *in situ* de la perméabilité des aquifères est souvent peu représentative et intrusive alors que les méthodes géoelectriques, et en particulier la PPDF, sont peu invasives et peuvent offrir une grande résolution spatiale des paramètres de texture du milieu à moindre cout (voir Slater, 2007, pour l'application des méthodes géoelectriques en hydrogéologie).

Au début des années 90, on sait que l'effet PP est influencé par de nombreux paramètres :

- La structure solide du milieu et sa composition : distribution de la tailles des pores, taille des particules, texture de la matrice ;
- Le fluide saturant : la conductivité (Vacquier *et al.*, 1957; Keevil et Ward, 1962), la composition ionique et la saturation (Vinegar et Waxman, 1984)⁴ ;
- Les réactions électrochimique à l'interface entre la phase fluide et la phase solide (oxydo-réduction Olhoeft, 1985; Wong, 1979) ;
- La matière organique et la contamination en NAPL⁵ (Olhoeft, 1985).

Le John Sumner International Workshop de 1995, résumé par Ward *et al.* (1995), met l'emphasis sur le besoin de développer le matériel d'acquisition, les techniques d'inversion et la connaissance des phénomènes physiques. En 2002, Slater et Lesmes font état de la sous utilisation de la PP avant les années 2000 pour les raisons suivantes :

- L'acquisition des données est longue et la mise en place de l'équipement nécessite une

3. La détermination de la courbe de distribution des pores donne beaucoup plus d'information sur les propriétés de transport et sur la structure du sol que le seul paramètre de la porosité (Nimmo, 2004)

4. Vinegar et Waxman parlent de saturation en huile -ou NAPL- et non en eau. Cependant le mélange injecté pour saturer le milieu est un mélange d'huile et d'eau. On discute plus tard de l'utilisation de ces résultats dans le cas de sols non contaminés

5. Non-aqueous Phase liquid, ou en bref, les hydrocarbures

grande précaution ;

- Les codes d'inversion 2D et 3D n'étaient pas encore disponibles pour faciliter l'interprétation des données de terrain ;
- Les phénomènes électrochimiques liés à la réponse PP sont encore peu compris.

Par conséquent l'interprétation de l'effet PP est encore très quantitative et subjective. Depuis, les codes d'inversion ont évolués et des appareils de haute résolution pour la caractérisation en laboratoire sont accessibles (Zimmermann *et al.*, 2008; Ntarlagiannis et Slater, 2014). Au cours des vingt dernières années un effort considérable a été fourni pour (1) déterminer des relations entre les propriétés pétrophysiques des sols (et des roches) et l'effet PP, (2) affiner la qualité de la mesure. Toutefois, l'utilisation de l'effet PP semble encore largement en dessous de son potentiel.

3.1.2 Paramètres de mesure

Historiquement, la PP dans le domaine temporel est liée à la méthode de résistivité électrique. Un courant I est injecté entre deux électrodes (appelées électrodes de courant) et un potentiel V est mesuré entre deux autres électrodes (appelées électrodes de potentiel). La conductivité σ ou la résistivité ρ est ensuite reliée à la mesure d'impédance Z selon un facteur géométrique K dépendant uniquement de la position respective des électrodes :

$$\rho = K \frac{V}{I}$$

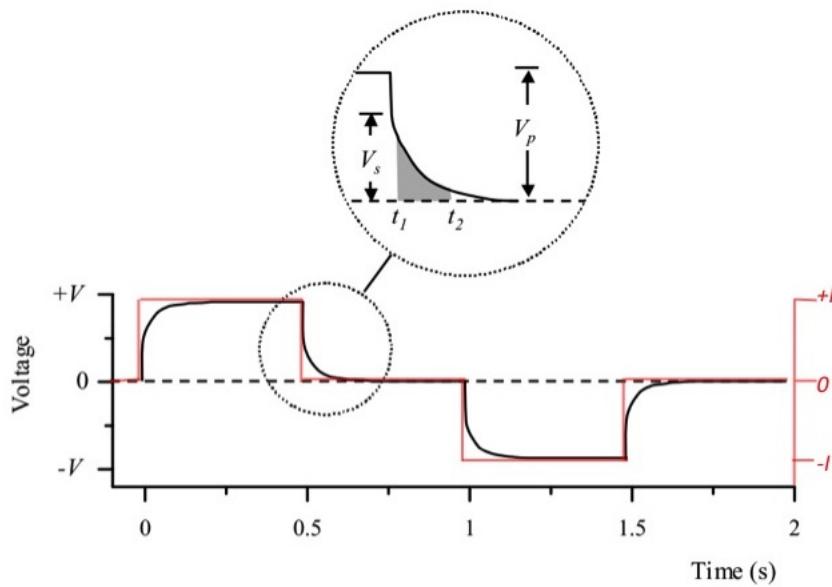
ou bien

$$\sigma = \frac{I}{KV}$$

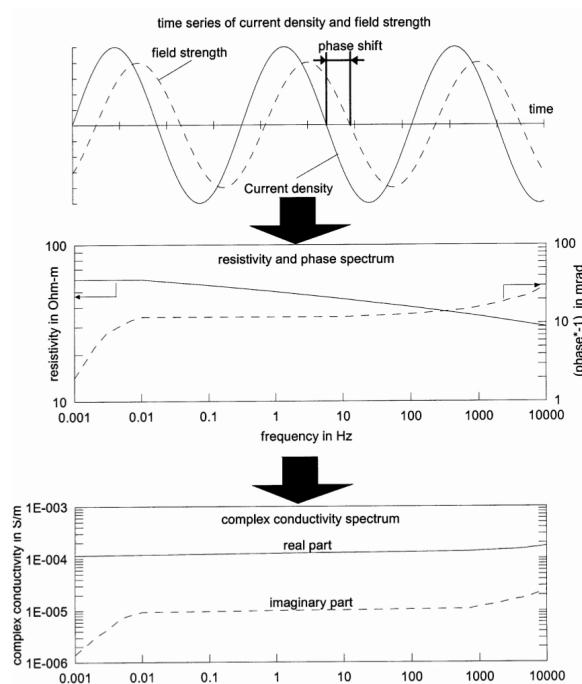
Dans le domaine temporel (et en résistivité électrique), le courant injecté est de forme pulsée à polarité alternée de fréquence 0.5 à 2 Hz (Binley et Kemna, 2005) tel que montré à la Figure 3.1a. Dans ce cas, on obtient une résistivité apparente (ou DC : courant continu) et la courbe de décroissance du potentiel en fonction du temps, souvent interprétée par un paramètre appelé chargeabilité.

Dans le domaine fréquentiel, le courant est de forme sinusoïdale. Pour chaque fréquence, on mesure généralement l'amplitude du rapport V/I et le déphasage φ entre I et V . On peut ensuite interpréter la conductivité complexe sur la bande de fréquence via l'observation conjointe soit de l'amplitude $|\sigma|$ et la phase φ soit de la partie réelle σ' et la partie imaginaire σ'' (Figure 3.1b) :

$$\sigma^*(\omega) = |\sigma(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} = \sigma' + j\sigma''$$



(a)



(b)

Figure 3.1 Illustration de la mesure PP et PPS. (a) Principe de la mesure en PP (modifié d'après Binley *et al.*, 2005) (b) Principe du passage de V/I à la conductivité complexe (Extrait de Börner, 2000)

La chargeabilité M La chargeabilité est un paramètre caractérisant la décroissance du potentiel après la coupure de courant. Telle que définie par Seigel (1959), $M = \frac{V_s}{V_p}$ représente le volume totale des charges qui peuvent s'orienter (ou se polariser) aux interfaces dans le milieu sur un temps infini, c'est à dire la capacité de stockage d'énergie du milieu. V_s est le potentiel juste après la coupure et V_p est le potentiel avant la coupure de courant (Figure 3.1a). Si on pose σ_∞ , la conductivité HF (pour des temps très courts d'application du champ, où la polarisation n'a pas le temps de se mettre en place) et σ_0 , la conductivité DC (pour des temps extrêmement longs), alors on a l'égalité : $\sigma_0 = \sigma_\infty(1 - M)$. Comme il est très compliqué de mesurer uniquement la chute de tension V_s à la coupure (temps zéro), une autre façon d'observer la chargeabilité est de faire l'intégrale sur la décroissance en tension (Binley et Kemna, 2005; Slater et Lesmes, 2002b)

$$M = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \frac{\int_{t_1}^{t_2} V(t) dt}{V_p}$$

M est alors sans unité (ou exprimée en mV/V).

"l'effet en fréquence" FE Pour évaluer l'effet PP dans le domaine fréquentiel, il faut réaliser la mesure à deux fréquences. Soit ρ_1 et ρ_2 , les amplitudes de la résistivité respectivement aux fréquences f_1 et f_2 ($f_1 < f_2$), on définit le coefficient FE (Frequency Effect)

$$FE = \frac{\rho(f_1) - \rho(f_2)}{\rho(f_2)}$$

Si ρ_1 et ρ_2 sont représentatives pour ρ_0 et ρ_∞ alors :

$$FE = \frac{\rho_0 - \rho_\infty}{\rho_\infty}$$

Considérant la définition de la chargeabilité par Seigel (1959) ci avant, on a alors la relation suivante entre FE et M :

$$FE = \frac{M}{1 - M}$$

Alors que M représente un effet de *polarisation totale* du milieu, FE représente un effet *polarisation différentielle* (Zonge *et al.*, 1972). Dans la pratique le FE est calculé sur une ou deux décades (Sumner, 1976).

La phase φ Dans le domaine fréquentiel, l'effet PP se traduit par déphasage φ entre la tension et le courant injecté. La phase représente le rapport de la partie réelle sur la partie

imaginaire

$$\tan(\varphi(\omega)) = \frac{\rho''}{\rho'} = -\frac{\sigma''}{\sigma},$$

On notera que la phase est positive en conductivité et négative en résistivité. Comme φ est généralement faible (quelques dizaines de milliradians), on a tendance à approximer $\tan \varphi \approx \varphi$.

Si la phase varie faiblement sur la bande de fréquence alors le FE est proportionnel à la variation de la phase (Vinegar et Waxman, 1984). Zonge *et al.* (1972) et Vinegar et Waxman (1984) fournissent des relations linéaires entre le PFE et M respectivement analytiques et empiriques.

3.1.3 PP et PPS

Les paramètres M , FE et φ résultent de la façon dont l'effet PP est traditionnellement mesuré. Ils reflètent la polarisation interfaciale du milieu dans la mesure (Slater et Lesmes, 2002a). Zonge *et al.* (1972) soulignent qu'il n'existe pas de relations exactes entre ces paramètres et que les études doivent être comparées avec précaution.

Théoriquement, les informations obtenues par la PP et la PPS sont équivalentes (Marshall et Madden, 1959). En pratique, la PPS est difficile à mettre en place surtout à cause des temps d'acquisition très longs dans les basses fréquences (Ingham *et al.*, 2014) et la présence de couplage électromagnétique entre les câbles et le sol (Schmutz *et al.*, 2014). La PPDT est plus facile à appliquer mais les paramètres de mesure sont plus ambigus à exploiter et cela nécessite un choix spécifique des fenêtres d'intégration du signal (Schoor, 2009). Schoor (2009) recommande l'utilisation de la PPS pour discriminer les types de minéralisation et texture de roches. De nos jours, le lien entre la mesure PP et la mesure PPS est encore un enjeu (Titov *et al.*, 2014; Ingham *et al.*, 2014) et la réflexion sur ce sujet est en bonne voie. Récemment, Ingham *et al.* (2014) montrent la reproduction presque à l'identique d'une réponse PPS à partir de la transformée du signal PP.

Ce travail étant entièrement réalisé dans le domaine fréquentiel, on adopte uniquement le point de vue PPS et on observe la variation en fréquence de la conductivité complexe déduite des mesures d'amplitude et de phase de l'impédance. On envisage que l'application de terrain postérieure à cette thèse sera probablement réalisée dans le domaine temporel. Il y a tout lieu de croire qu'à ce moment, les méthodes liant la PP et la PPS seront fortement avancées⁶.

6. Le lien avec les modèles de dispersion comme la décomposition de Debye et le modèle Cole-Cole (abordés à la section suivante) sont une façon de lier les deux méthodes et d'extraire des paramètres compatibles pour la comparaison des données (Titov *et al.*, 2014; Weller *et al.*, 2010).

3.2 Mécanismes

La partie réelle de la conductivité complexe reflète l'électromigration des porteurs de charges (ions) dans le réseau de pores connectés et la conduction à l'interface grain/électrolyte, tandis que la partie imaginaire reflète les phénomènes de polarisation associés à une retenue temporaire des charges électriques (Revil, 2012). La discontinuité et chevauchement des doubles couches électriques (DCE) dans le milieu engendre ces phénomènes.

3.2.1 Double Couche Electrique (DCE)

À l'équilibre thermodynamique, une charge fixe apparaît à la surface des minéraux lorsqu'ils sont en contact avec un électrolyte. Les minéraux possèdent des déficiences de valence et des sites de surfaces sont disponibles pour adsorber les ions présents dans la solution, lorsqu'ils perdent leur sphère d'hydratation, ou bien les lier par force électrostatique lorsqu'ils restent hydratés. Cette première couche compacte est appelée la couche de Stern. Son épaisseur est approximativement égale à la taille des ions hydratés. La quantité et le type d'ion dépend de la minéralogie, du pH et de la conductivité de l'électrolyte (Revil, 1999; Leroy et Revil, 2004; Leroy *et al.*, 2008). Lorsque l'électrolyte contrebalance exactement la déficience de valence, il n'existe pas de couche de Stern et on dit qu'on est alors au Point de Zero Charge (PZC)⁷. Dans la majorité des cas, à pH neutre ou basique, les ions adsorbés sont des cations. Pour respecter l'électroneutralité avec le reste du fluide, il existe alors une couche diffuse dans laquelle les ions sont liés à la surface du minéral par les interactions de Coulomb. La répartition des cations dans la couche diffuse suit une distribution de Boltzmann, c'est à dire que leur concentration décroît de façon exponentielle pour atteindre celle de l'électrolyte "libre". L'épaisseur de cette couche diffuse est caractérisée par la longueur de Debye. Loin du grain, les porteurs de charge ne sont plus influencés par le potentiel de la surface et on retrouve un électrolyte où la répartition des porteurs de charges est homogène. La double couche ainsi décrite est représentée à la Figure 3.2.

On notera qu'il existe d'autres modèles pour décrire le phénomène de double couche comme le modèle de *triple couche électrique* (Revil et Glover, 1998; Leroy et Revil, 2004; Macdonald, 2005). Ces modèles diffèrent par le choix des plans considérés en fonction de l'éloignement de la surface des grains (comme les plans -o, - β et -d sur la figure 3.2).

7. Généralement à pH acide

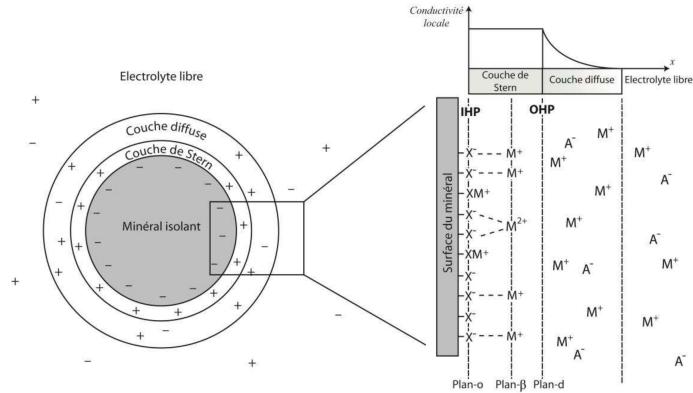


Figure 3.2 Schématisation de la double couche électrique (repris de Blondel, 2014, qui l'a modifié après Revil et Florsch, 2010). X⁻ représente les sites disponibles situé à la surface du grain sur le plan d'Helmotz interne (IHP). M⁺ sont les cations et A⁻ les anions. La cations sont entièrement ou partiellement adsorbés selon leur couche d'hydratation. Le plan externe de la couche d'Helmotz (OHP) représente la limite de la couche de Stern. Dans la couche diffuse, les cations sont encore présents en excès.

3.2.2 Polarisation

Sur la bande de fréquence de la PPS, et pour les matériaux ne comportant pas de particules métalliques, trois types de polarisation sont envisageables : (1) la polarisation de Maxwell Wagner, (2) la polarisation de la double couche électrique et (3) la polarisation de membrane. La polarisation de Maxwell Wagner (MW) est une polarisation dite diélectrique, qui correspond à la discontinuité des courants de déplacement à l'interface de deux milieux présentant un contraste de propriétés électriques. Il se crée une accumulation de charges aux interfaces. Ceci génère des dipôles électriques qui engendrent la polarisation. La polarisation de MW intervient généralement sur des fréquences supérieures à 100 Hz (Leroy *et al.*, 2008). La polarisation de Maxwell Wagner ne devrait pas intervenir sur notre bande de fréquence (Hördt et Milde, 2012; Koch *et al.*, 2011). Revil (2013a) affirme qu'elle est négligeable dans le cadre des milieux poreux non saturés.

Polarisation de la double couche électrique

Comme vu précédemment, un modèle de la double couche consiste en une épaisseur appelée la couche de Stern (SL, *Stern Layer* en anglais) et la couche diffuse (DL, *Diffuse layer* en anglais). Sous l'action du champ électrique, on observe une déformation de la couche diffuse due à la migration des charges. Dans la couche de Stern, les cations ne peuvent quitter la couche de Stern car les processus de sorption et désorption sont trop longs (plusieurs heures).

Les cations migrent tangentiellement à la surface du grain pour s'accumuler d'un côté et reviennent à leur position d'équilibre à la coupure du champ électrique.

Dans un assemblage dense de grains, on considère que la couche diffuse à l'interface minéral/électrolyte est continue sur le volume élémentaire représentatif (VER) et que la couche de Stern est discontinue. Par conséquent, comme les ions peuvent se déplacer sans entrave dans la couche diffuse, la polarisation de la couche diffuse est généralement négligée et seule la polarisation de la couche de Stern est considérée dans les modèles de polarisation de la DCE (Revil et Florsch, 2010; Revil, 2012, 2013a). Toutefois, la DCE peut être vue comme deux capacités en série représentant SL et DL ; et dans ces conditions la couche diffuse contribue à la polarisation (Weller et Slater, 2012).

Polarisation de membrane

La première description de la polarisation de membrane revient à Marshall et Madden (1959). Sous l'action d'un champ électrique, les ions migrent dans l'électrolyte remplissant les pores. Dans certaines zones, la constrictivité des pores augmente⁸ et la mobilité peut être fortement réduite. Les ions s'accumulent alors aux interfaces entre les zones passives (pores larges, non sélection d'ion) et les zones actives (pores réduits, sélections des ions passants). Le nom de cette polarisation fait référence aux membranes ioniques sélectives où certains ions peuvent se déplacer et d'autres ne le peuvent pas.

Bien que l'existence de zones de blocage est intuitive, Marshall et Madden (1959) ne décrivent pas en détails pourquoi ces zones réduisent les propriétés de transfert ionique. Titov *et al.* (2002) introduisent la présence de la DCE dans le modèle de membrane de Marshall et Madden (1959) et expliquent la polarisation de membrane par la superposition des couches diffuses dans les zones actives. Ces zones sont alors définies par une largeur inférieure à deux fois la longueur de Debye.

8. Réduction du diamètre des pores.

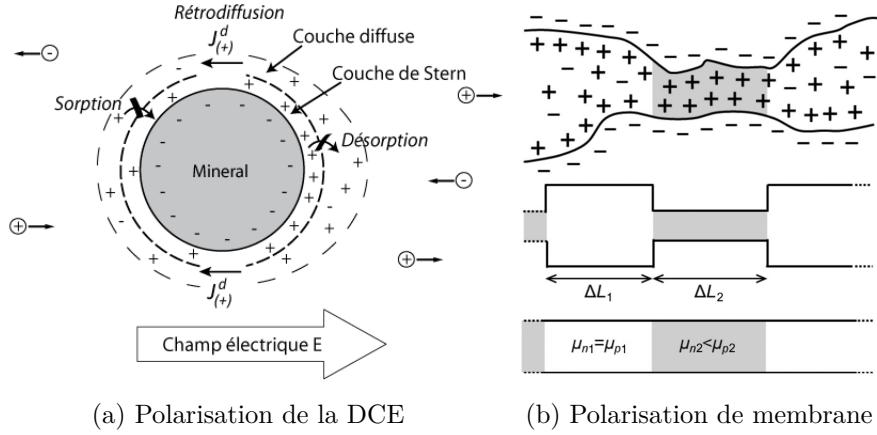


Figure 3.3 Polarisation électrochimiques considérées. (a) Représentation des charges et des densités de courant dans le cas de la polarisation de la DCE (extrait de Blondel, 2014). Sous l'application d'un champ harmonique, les charges migrent créant une diminution de la concentration d'un côté du grain et une augmentation de l'autre côté. (b) Polarisation de membrane conceptualisée par l'alternance de pores larges et de pores réduits (extrait de Bücker et Hördt, 2013). ΔL_1 et ΔL_2 représentent les longueurs respectives des zones passives et actives et μ_1 , μ_2 , les mobilités respectives des anions dans ces zones.

3.3 Dépendance en fréquence

La dépendance en fréquence (ou la dispersion) s'observe généralement sur la phase ou la partie imaginaire. Il y a les milieux qui montrent une phase constante sur une large bande de fréquence, associés au modèle CPA (*Constant Phase Angle* en anglais) ; il y a les milieux montrant un pic de phase associés aux modèles de type Cole-Cole ; et enfin, les milieux dont la phase augmente sur la bande de fréquence et qui ne correspondent à aucun modèle (Titov *et al.*, 2002). Le troisième cas n'est pour l'instant pas détaillé dans la littérature et les auteurs semblent s'accorder pour ne considérer que deux types de dépendance en fréquence (Revil, 2013a; Weller *et al.*, 2013). Le type I correspond aux sables argileux, de granulométrie étendue, qui montrent une faible dépendance en fréquence. Le type II est associé aux milieux granulaires uniformes (ou de granulométrie peu étendue) montrant un pic de phase.

Dans le cas de milieux de Type I on peut tenter d'extraire les paramètres pétrophysiques par des relations expérimentales déterminées à une fréquence donnée. Ceci nécessite l'utilisation de larges bases de données comme dans les travaux de Weller *et al.* (2010, 2011); Weller et Slater (2012). Revil (2013a) fournit une approche mécanistique pour ces milieux (abordée plus tard) qui semble validée par les travaux décrits par Weller *et al.* (2013).

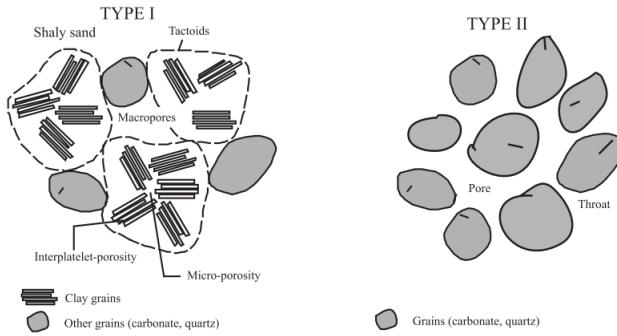


Figure 3.4 Types I et II (extrait de Revil, 2012)

3.3.1 Modèles de dispersion

Les roches consolidées peu argileuses montrent une faible variation sur la bande de fréquence (Olhoeft, 1985; Börner *et al.*, 1996; Breede *et al.*, 2011). Le modèle CPA représente un angle de phase constant. Il s'écrit sous la forme :

$$\sigma^* = \sigma_n \left(j \frac{\omega}{\omega_n} \right)^{1-p}$$

Avec $\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\sigma''}{\sigma'} \right) = \frac{\pi}{2}(1-p)$. σ_n est la valeur de la conductivité à la fréquence ω_n , choisie par défaut à 1 rad/s. Lorsqu'il est applicable, le CPA offre la possibilité d'utiliser une unique fréquence pour remonter aux propriétés pétrophysiques (Börner *et al.*, 1996; Weller et Börner, 1996).

Lorsque la dépendance en fréquence est évidente (type II), le spectre de conductivité complexe est généralement apparenté à une distribution de type Cole-Cole (Binley *et al.*, 2005; Revil et Florsch, 2010) :

$$\sigma^* = \sigma_\infty \left(1 - \frac{M}{1 + (j\omega\tau_{CC})^c} \right)$$

ou M est la chargeabilité telle que définie par Seigel (1959) :

$$M = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty}$$

avec σ_0 la conductivité DC du milieu et σ_∞ la conductivité HF. τ_{CC} représente le temps caractéristique de la relaxation et correspond à la fréquence d'un pic observable sur la partie en quadrature.

L'utilisation du modèle CC pour discriminer les réponses PPS des différentes roches a été popularisée par les travaux de Pelton *et al.* (1978). Cependant, ces derniers utilisent une

forme CC de la résistivité :

$$\rho^*(\omega) = \rho_0 \left[1 - M \left(1 - \frac{1}{1 + (j\omega\tau_P)^c} \right) \right]$$

Tarasov et Titov (2013) décrivent en détails les différences entre le modèle CC "académique" et celui utilisé par Pelton. Comme ils ne correspondent pas au même circuit électrique, leurs constantes de temps caractéristique sont différentes. On a la relation suivante entre les constantes de temps de ces deux modèles :

$$\tau_{CC} = \tau_P (1 - M)^{1/c}$$

La fréquence critique ω_{CC} correspondant au maximum de partie imaginaire est directement l'inverse de τ_{CC} alors que la fréquence critique du modèle Pelton est

$$\omega_P = \frac{1}{\tau_P} \frac{1}{(1 - M)^{1/2c}}$$

Par conséquent, il est très important de s'assurer d'utiliser le même modèle de dispersion lorsque les résultats sont comparés entre différentes études (Tarasov et Titov, 2013). Pour les chargeabilités faibles (sédiments non consolidés et sans particules métalliques), la différence est minime.

La variation de la conductivité complexe sur la bande de fréquence est généralement représentée par l'analyse conjointe de l'amplitude et de la phase (diagramme de Bode) ou de la partie réelle et de la partie imaginaire. On voit parfois des représentations dans le plan de Nyquist (amplitude de la partie imaginaire de la résistivité en fonction de sa partie réelle). Cette représentation est très utilisée en électrochimie (Macdonald, 2005). Des exemples du modèle Pelton et Cole-Cole sont montrés à la figure 3.5.

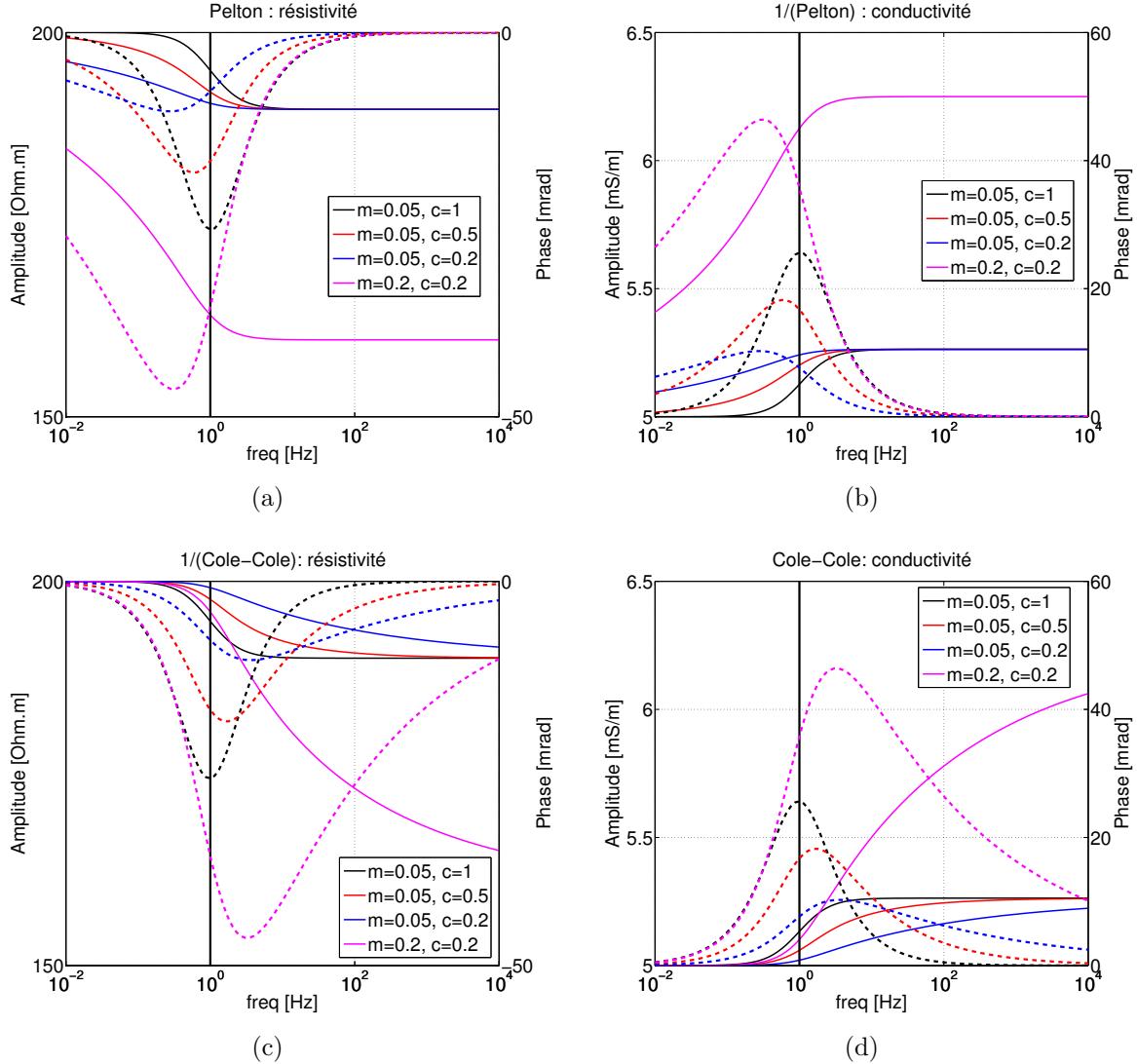


Figure 3.5 Représentation des modèles Pelton et Cole-Cole. (a) et (b) : Représentation du modèle Pelton en amplitude et phase de la résistivité (a) et de la conductivité (b) ; (c) et (d) : Modèle Cole-Cole observé en amplitude et phase de la résistivité (d) et de la conductivité (c). Les lignes pleines représentent l'amplitude et les lignes pointillées représentent la phase. La droite verticale noire représente la fréquence de relaxation de 1 Hz pour lequel les modèles sont tracés. On observe que le maximum de phase n'est pas nécessairement atteint à la fréquence de relaxation du modèle.

Certains auteurs utilisent la décomposition de Debye (DD) (Nordsiek et Weller, 2008). Le modèle de Debye correspond au cas $c = 1$ du modèle Pelton :

$$\rho^* = \rho_0 \left(1 - M \left(1 - \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \right)$$

En supposant qu'un nombre n d'éléments polarisent avec leur constante de relaxation propre, soit n constantes de relaxation, si le principe de superposition s'applique, on a alors :

$$\rho^*(\omega) = \rho_0 \left[1 - \sum_{k=1}^n m_k \left(1 - \frac{1}{1 + (j\omega\tau_k)} \right) \right]$$

Ce type de décomposition est très exploité depuis sa publication par Nordsiek et Weller (2008) car elle permet de correspondre à tout type de spectre (Zisser *et al.*, 2010a; Weller *et al.*, 2010; Breede *et al.*, 2011). Ce modèle suppose que les phénomènes de relaxation sont indépendants les uns des autres.

Le modèle CC peut être décliné en plusieurs versions comme le modèle de Cole-Cole Généralisé, CCG (Cosenza *et al.*, 2007; Kruschwitz *et al.*, 2010; Ghorbani *et al.*, 2009) ou en juxtaposant plusieurs CC (comme pour DD) qu'on appelle Cole-Cole multiple (Ghorbani *et al.*, 2009).

On gardera à l'esprit que ces modèles n'ont pas de signification physique proprement dite. Leur utilisation permet de décrire le spectre avec un nombre réduit de paramètres, qui peuvent ensuite être reliés aux caractéristiques du milieu. On notera M , M_n , τ_{CC} et c les paramètres associés au modèle Cole-Cole. m_t , m_n et τ_{DD} les paramètres associés à la décomposition de Debye. M_n et m_n sont les chargeabilités normalisées par l'amplitude de la résistivité DC : $M_n = M/\rho_0$, de même, $m_n = m_t/\rho_0$.

3.3.2 Équivalence en circuit électrique

Pour expliquer le spectre en fréquence, on peut aussi faire appel par analogie à un circuit électrique composé de résistances, de capacités et d'éléments à phase constante, CPE (*Constant Phase Element* en anglais) qui reproduit le spectre en fréquence. Les CPE possèdent une impédance de la forme :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega\tau)^c}$$

L'impédance de Warburg correspond au cas $c=0.5$ et peut être utilisée pour représenter les phénomènes d'oxydoréduction (Olhoeft, 1982; Flekkøy, 2013) et de diffusion (Bücker et Hordt, 2013). Les CPE sont aussi utilisés pour modéliser l'impédance de surface des électrodes (Ragheb et Geddes, 1991).

L'approche par circuit équivalent n'est pas unique. De multiples assemblages peuvent donner le même spectre en fréquence. Par exemple, un modèle CC et un modèle Pelton pourraient être ajustés pour représenter le même spectre mais ces modèles ne correspondraient pas au

même circuit électrique (Figure 3.6).

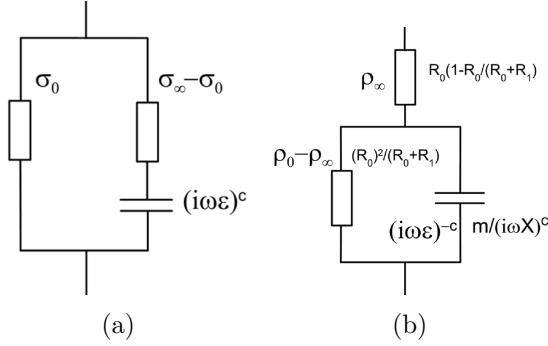


Figure 3.6 Circuits électriques équivalents pour les modèles Pelton et C-C. (a) Circuit électrique représentant le modèle Cole-Cole (b) Circuit représentant le modèle de Pelton

Le circuit équivalent utilisé par Pelton est interprété comme le passage du courant dans deux pores parallèles, l'un étant bloqué par une particule métallique et l'autre, où la conduction électrolytique se fait sans entrave. Cet assemblage représente un volume élémentaire polarisable. C'est à dire que la réponse mesurée est proportionnelle à la réponse de cette cellule. De nombreux auteurs ont proposé des circuits équivalents en fonction de la situation (dont les modèles et paramètres des modèles sont revus par Dias, 2000). Le modèle de Dias, montré à la Figure 3.7, décrit une cellule élémentaire polarisable très complète : R représente la conduction électrolytique dans un pore totalement libre, la DCE est représentée par Z_{dl} et les phénomènes de diffusion et d'oxydo-reduction par Z_W . Les résistances r et R_s représentent respectivement les courants faradiques aux interfaces et la conduction électrolytique dans une fraction du pore. Le modèle de Dias produit des résultats comparables au double Cole-Cole proposé par Pelton *et al.* (1978). Toutefois ces modèles ont un grand nombre d'inconnues, les résultats sont donc faiblement contraints.

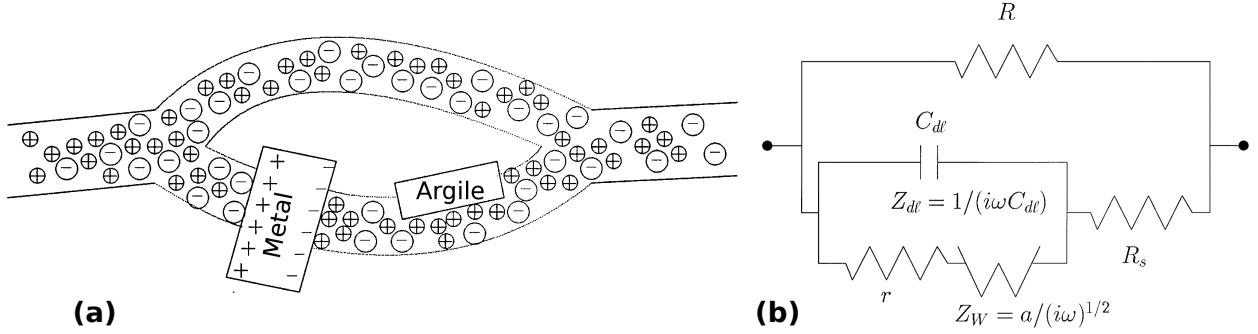


Figure 3.7 Modèle de Dias (a) Schéma de l'élément polarisable représentatif (b) Circuit électrique équivalent. Image reprise de Dias (2000).

3.4 Lien avec la structure du sol

En géotechnique, c'est la structure solide, le squelette portant, et les propriétés de transports fluides qui sont importants. Les lignes de courant électrique suivent un cheminement similaire aux lignes de courant hydraulique et il est facile d'envisager le parallèle entre la conductivité hydraulique et la conductivité électrique. L'immense potentiel de la PPS réside dans la possibilité d'extraire directement les propriétés de transport du milieu (Slater, 2007) et par conséquent, les propriétés géométriques comme la distribution granulométrique ou celle des pores. Un des défis lié à l'effet PP est de pouvoir extraire des informations sur la texture et l'organisation du sol indépendantes de l'électrolyte saturant.

Le modèle électrique général consiste à considérer la conduction dans l'électrolyte σ_{el} en parallèle de la conduction de surface σ_s^* :

$$\sigma^* = \sigma_{el} + \sigma_s^*$$

σ_{el} est décrite par la loi d'Archie :

$$\sigma_{el} = \frac{1}{F} \sigma_w s_w^n$$

$F = \phi^{-m}$ représente la porosité connectée, où m est appelé le facteur de cémentation. Seule la conduction de surface possède une composante imaginaire sur la bande de fréquence. Ce qui permet d'écrire :

$$\sigma' = \sigma_{el} + \sigma_s'$$

$$\sigma'' = \sigma_s''$$

La conduction est assurée à la fois dans les pores et sur leurs surfaces. La partie imaginaire (la polarisation) résulte uniquement de la présence d'interfaces et de zones de blocage d'ions. Souvent, la partie réelle est principalement due à la conduction dans l'électrolyte. Les propriétés de l'interface sont donc principalement accessibles par la partie imaginaire. Dans un premier temps on se place dans le cas des milieux saturés. Les modèles sont principalement développés pour ces situations. Les milieux non saturés sont décrits comme une extension de ces modèles.

3.4.1 Conductivité de surface

En courant continu, Johnson *et al.* (1986) donnent en première approximation :

$$\sigma'_s = \frac{2\Sigma_S}{F\Lambda}$$

Où Λ est le diamètre dynamique de pores et Σ_S la conductivité spécifique de surface. Ceci est validé expérimentalement par Wildenschild *et al.* (2000). Σ_S correspond à la contribution juxtaposée de la conductivité spécifique de surface dans la couche diffuse Σ^d et celle de la couche de Stern Σ^S . Revil et Florsch (2010) remplacent Σ_S par Σ^d car ils considèrent que seule la couche diffuse est continue à travers le milieu poreux. Les grains étant en contact, la couche de Stern est discontinue et par conséquent, elle ne peut participer à la conduction en courant continu. En suivant cette considération, ils écrivent aussi :

$$\sigma'_s = \frac{\beta_S Q_V}{F}$$

Avec β_S une mobilité ionique équivalente et Q_V , la quantité totale d'ions échangeables par volume de pores⁹. Q_V est reliée à la capacité d'échange cationique par la relation :

$$Q_V = \gamma_s \frac{1 - \phi}{\phi} CEC$$

où γ_s est la masse volumique des particules solides. Ces définitions sont valables à forte salinité (Revil et Florsch, 2010) et la conductivité spécifique de surface dépend de la salinité (Skold *et al.*, 2011). Plus la conductivité de l'électrolyte est élevée, plus la longueur de Debye est faible et inversement.

Pour la partie imaginaire, le modèle de Revil pour les roches de type I (POLARIS) donne une relation de la forme :

$$\sigma'' = -\frac{2}{3} \frac{F - 1}{F} \frac{\phi}{1 - \phi} \beta_+^S f Q_V$$

9. Cette formulation correspond au développement réalisé par Waxman et Smits (1968)

Où β_+^S est la mobilité ionique des cations dans la couche de Stern et f le coefficient de partition qui représente la proportion de cations dans la couche de Stern relativement à ceux disponibles dans la DCE.

3.4.2 Influence de la surface par volume de pores S_{por}

La surface par unité de pores semble être la dimension représentative de l'interface suscitant la polarisation. On a le lien suivant avec la quantité volumique de charges :

$$\frac{S_{por}}{S_{sa}} = \frac{Q_V}{CEC} = \gamma_s \frac{1 - \phi}{\phi}$$

Dans le cas d'un milieu granulaire, S_{por} peut être calculée grâce à la surface spécifique S_{sa} et la porosité ϕ :

$$S_{por} = S_{sa} \gamma_s \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right)$$

ou, si la granulométrie est uniforme, de diamètre d , par :

$$S_{por} = \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) \frac{6}{d}$$

Suivant la précision de détermination de S_{sa} et S_{por} , la porosité semble possible à extraire de ces formulations. À partir d'une large base de données, Weller *et al.* (2010) trouvent les relations suivantes :

$$\sigma'' \propto S_{por}$$

$$m_n \propto S_{por}$$

Ces relations peuvent se retrouver en supposant la polarisation de la DCE. Weller et Slater (2012) développent le module de la conductivité de surface :

$$|\sigma_s| = \frac{S_{por}}{F} \lambda_D \sigma_x$$

où λ_D est la longueur de Debye, et σ_x la conductivité dans la DCE. Comme seule la conductivité de surface participe à la partie en quadrature, en supposant qu'il existe un facteur (ou une fonction) l telle que $l = \frac{\sigma''_s}{\sigma'_s}$, alors on peut écrire :

$$\sigma''_s \propto \frac{S_{por}}{F} f(\sigma_w)$$

Où $f(\sigma_w)$ est une fonction dépendant de la salinité de l'électrolyte. Pour des spectres montrant un pic de phase associé à une période de relaxation τ , on a :

$$\sigma''(\omega = 1/\tau) = \frac{F-1}{F} \frac{\Sigma_S(\sigma_w)}{2d}$$

Si on approxime $\phi \approx F^{-1}$ alors

$$\sigma''(\omega = 1/\tau) \propto \frac{\Sigma_S(\sigma_w)}{F} S_{por}$$

3.4.3 Dépendance en salinité

Comme l'épaisseur de la couche diffuse dépend de la longueur de Debye, elle même dépendante de la concentration ionique du fluide, Weller et Slater (2012) déterminent une dépendance de la partie en quadrature avec la conductivité du fluide :

$$\sigma''(\sigma_w) = a \frac{\sqrt{\sigma_w}}{b + \sqrt{\sigma_w}}$$

Expérimentalement, Weller *et al.* (2013) obtiennent une régression telle que :

$$\sigma''(\sigma_w) = c + a \frac{\sigma_w}{b + \sigma_w}$$

Börner *et al.* (1996) font l'hypothèse qu'il existe l , dépendant de la salinité tel que :

$$l = \frac{\sigma''_s}{\sigma'_s}$$

D'après le modèle POLARIS (Revil, 2012) :

$$l = \frac{1}{m} \frac{\beta_+^S f}{\beta_+^S f + \beta_+(1-f)}$$

Si

$$\frac{\beta_+^S}{\beta_+} < \frac{1-f}{f}$$

$$l = \frac{1}{m} \frac{\beta_+^S}{\beta_+} \frac{f}{1-f}$$

Ceci est vérifié dans le cas des argiles où $f \approx 0.9$ et $\beta_+^S/\beta_+ = 1/350$ (dans le cas du sodium). La détermination de l peut aussi permettre la détermination du facteur de forme F par

l'utilisation de la chargeabilité normalisée m_n extraite de la DD Weller *et al.* (2011) :

$$F_{mn} = \frac{\sigma_w}{\sigma' - (m_n/l)}$$

À forte salinité, les auteurs retrouvent $F_{mn} \rightarrow F = \phi^{-m}$.

3.4.4 Dimensions caractéristiques

Les processus de diffusion et d'électromigration dans le milieu sont liés à l'organisation des grains et à la surface de l'interface électrolyte/minéral. Les constantes de temps sont transformées en dimensions caractéristiques via les coefficient de diffusion. Le modèle de polarisation de la couche de Stern décrit par Revil et Florsch (2010) prédit convenablement la conductivité complexe selon un modèle CC en fonction de la granulométrie dans le cas de particules sphériques. Pour un ensemble de grains de diamètre d , on peut écrire :

$$\tau_{CC,d} \approx \frac{d^2}{8D_i}$$

Où D_i est le coefficient de diffusion des cations en présence dans la couche de Stern (m²/s). D_i est dépendant de la température et varie environ de 2% K⁻¹. Il est rare qu'une seule espèce d'ions soit présente dans l'électrolyte, on peut alors prendre un coefficient effectif (Titov *et al.*, 2010). Revil *et al.* (2012) remplacent d par le rayon dynamique de pore Λ :

$$\tau_{CC,p} = \frac{\Lambda^2}{2D_i}$$

Dans le cas d'un VER cylindrique de longueur L , le rayon dynamique de pores Λ et le facteur de forme F est défini par (Johnson *et al.*, 1986; Revil *et al.*, 2012) :

$$\frac{2}{\Lambda} = \frac{\int_S |\nabla \Gamma|^2 dS}{\int_{V_p} |\nabla \Gamma|^2 dV_p}$$

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{V} \int_{V_p} |\nabla \Gamma|^2 dV_p$$

où S est la surface de pore (soit la surface de l'interface électrolyte/minéral), Γ est le potentiel normalisé sur le VER¹⁰.

De nombreux travaux mettent en évidence une relation entre la distribution des temps de relaxation et la distribution des tailles des particules (e.g. Slater et Lesmes, 2002b; Revil

10. Soit la différence de potentiel aux bornes du VER normalisée par la longueur du VER.

et Florsch, 2010). D'autres observent une dépendance avec la distribution de la taille des pores (e.g. Binley et Kemna, 2005; Scott, 2003). Dans les milieux granulaires, le diamètre des grains et le diamètre des pores sont du même ordre de grandeur. Revil *et al.* (2012) montrent que la constante de temps ainsi que la perméabilité sont mieux prédictes avec l'utilisation de la tailles des pores. Leur étude s'intéresse aux sables quartzeux, d et Λ sont déterminés expérimentalement par diffraction laser avec $\Lambda/d \approx 0.1$. Au niveau mécanistique, la théorie de la couche de Stern a été intuitivement paramétrée par rapport à la dimension du grain et la théorie de Marshall et Madden (1959) est orientée sur l'alternance de taille de pores. L'annexe A est dédiée à la description de ces deux théories.

Lors de l'analyse du spectre de conductivité complexe, on peut obtenir une distribution des temps de relaxation (Florsch *et al.*, 2012, 2014). Cette distribution peut être reliée à la distribution des tailles des pores (ou la taille des grains si on décide que c'est la dimension caractéristique du mécanisme de polarisation). Dans ce cas, la PPS peut servir de méthode de porosimétrie (Revil *et al.*, 2014), à l'instar de la porosimétrie par injection au mercure et la méthode BET.

3.4.5 Influence de la saturation

La dépendance en saturation est difficile à appréhender. En milieu saturé, tout le volume des pores connectés est occupé par l'eau. Sur la partie réelle, lorsque la conductivité de surface est négligée, la dépendance en saturation est donnée par la seconde loi d'Archie :

$$\sigma' \approx \frac{s_w^n}{F} \sigma_w$$

Pour prendre en compte la dépendance en saturation dans les modèles, les changements de variable suivants peuvent être appliqués (Jougnot *et al.*, 2010; Revil, 2013a) :

$$Q_V \rightarrow \frac{Q_V}{s_w}$$

$$\Lambda \rightarrow s_w^n \Lambda$$

$$F \rightarrow s_w^{-n} F$$

Ce qui donne dans le modèle développé par Revil (2013a) (et exposé en annexe A) :

$$\sigma_s^0 = \frac{1}{F\phi} \beta_+ s_w^{n-1} \gamma_s (1-f) CEC$$

$$\sigma_s^\infty = \frac{1}{F\phi} (\beta_+ (1-f) + \beta_+^S f) s_w^{n-1} \gamma_s CEC$$

$$M_n = s_w^{n-1} \left(\frac{F-1}{F} \right) \left(\frac{1}{F\phi} \right) \gamma_s \beta_+^S f CEC$$

La constante de temps est nécessairement affectée et plusieurs travaux montrent un décalage vers les hautes fréquences avec la baisse de saturation (Binley et Kemna, 2005; Breede *et al.*, 2011; Schmutz *et al.*, 2010). Revil (2013a) développe :

$$f_p = \frac{D_i^S}{\pi \Lambda^2 s_w^2}$$

Les relations suivantes ont aussi été validées expérimentalement par Revil *et al.* (2012) :

$$\tau(s_w) = \tau(s_w = 1) s_w^{2n}$$

$$M(s_w) = M(s_w = 1) s_w^{-n}$$

La variation du temps de relaxation avec la désaturation indique une évolution de la géométrie du problème. Titov *et al.* (2004) exposent le problème en schématisant l'évolution des cellules polarisables lors de la désaturation (Figure 3.8). Ils abordent l'effet de la saturation sur la polarisation en considérant une évolution du réseau de membrane. Plus le sol désature, plus le rôle des larges pores est joué par les zones de contact entre les grains (qui sont les dernières à désaturer). Les films d'eau sur la surface des pores deviennent progressivement les zones de membranes.

Au delà de l'approche purement géométrique de la figure 3.8, on peut aussi supposer que les mobilités ioniques évoluent dans les différentes zones. Ceci nous amène à discuter des choix expérimentaux faits pour évaluer l'influence de la saturation¹¹ : (1) évaporation (2) imbibition/drainage (3) échantillons non perturbés (4) milieu saturé avec un mélange d'eau et d'huile non mouillante.

Dans le cas de la désaturation par évaporation, on s'attend à ce que les particules d'eau s'échappent mais les ions en solution restent dans le milieu. Le niveau de saturation baisse mais la concentration ionique augmente. La longueur de Debye diminue en conséquence ce qui devrait diminuer les zones de membrane. Les contrastes de mobilité entre les pores larges et les pores réduits deviennent négligeables. Selon le modèle de polarisation de membrane on pourrait obtenir une réduction de la polarisation (Blaschek et Hördt, 2009).

Lors de mesure de conductivité complexe dans un cycle d'imbibition/drainage, la partie imaginaire montre un phénomène d'hysteresis tout comme les courbes de conductivité hydraulique dans les travaux rapportés par Slater et Glaser (2003) et Ulrich et Slater (2004) sur des sables non consolidés. Lors de l'imbibition, la partie imaginaire augmente rapidement

11. décrits à la section 3.5.4

puis stagne. Lors du drainage, la partie imaginaire semble d'abord légèrement augmenter ou stagner puis décroît avec la désaturation. Ceci peut être expliqué par la modification des interfaces eau/solide et eau/air différents dans le cas de l'imbibition et du drainage (Knight et Nur, 1987).

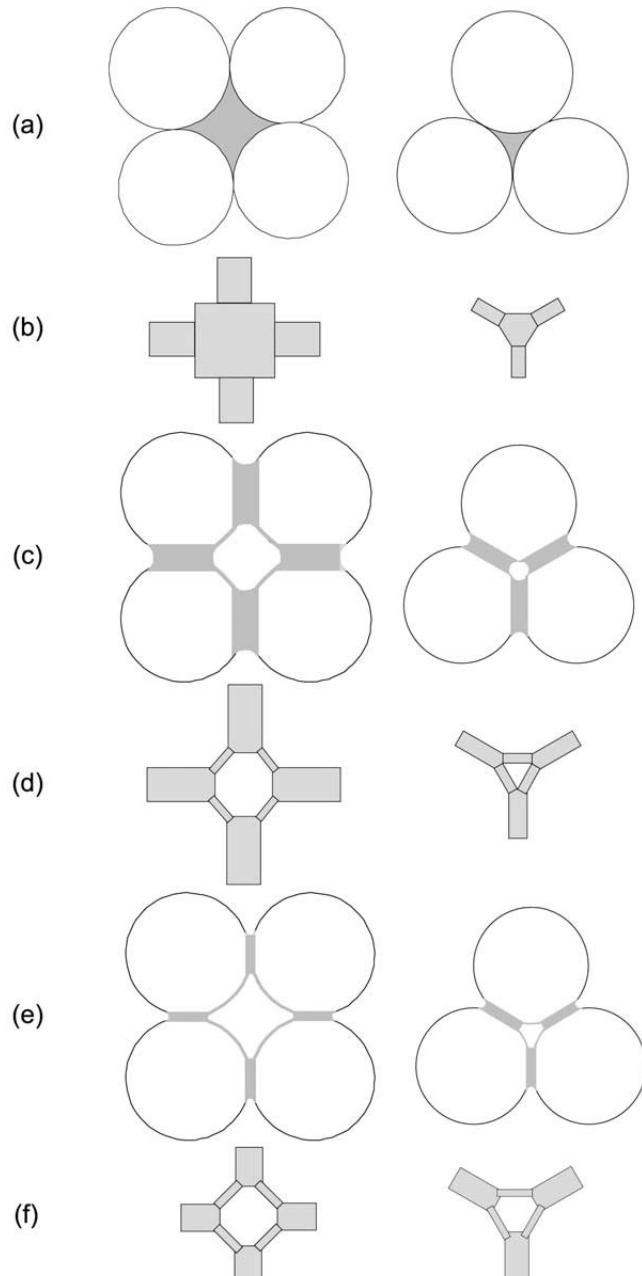


Figure 3.8 Évolution schématique de l'ensemble élémentaire polarisable pour un milieu peu dense (à gauche) et un milieu compact (à droite) (extrait de Titov *et al.*, 2004). (a-b) cas saturé, (c-f) saturation partielle.

Le cas des échantillons mis en place avec un certain degré de saturation et le cas des milieux saturés avec des mélanges d'eau et d'huile non mouillante sont considérés de la même façon. L'eau enrobe les grains et les schémas de Titov *et al.* (2004) de la figure 3.8 sont applicables. Dans ce contexte expérimental, on peut obtenir une conductivité de l'électrolyte identique entre tous les niveaux de saturation. Si on se place au dessus du seuil de percolation, la continuité de la couche aqueuse est assumée valide. L'eau aurait tendance à former des longs pores fins alternés avec quelques zones de pores courts dont le diamètre est inférieur à deux fois la longueur de Debye. La théorie de la polarisation de membrane, dans son approximation LNP, prédirait l'augmentation de la polarisation avec la désaturation. Le modèle LNP, développé par Bücker et Hördt (2013), est décrit en annexe A. Dans les travaux de Schmutz *et al.* (2010), développés à partir de la polarisation de la couche de Stern, l'amplitude de la phase augmente avec la désaturation. La partie réelle est censée diminuer plus rapidement que la partie en quadrature avec la baisse de la saturation (dépendance en s_w^{n-1} pour la partie en quadrature et dépendance en s_w^n pour la partie réelle). Ceci est aussi observé expérimentalement (Jougnot *et al.*, 2010; Schmutz *et al.*, 2010).

Jusqu'à présent, l'éventuelle présence de DCE à l'interface électrolyte/air est systématiquement négligée. L'accumulation de charges pourrait devenir non négligeable pour des faibles degrés de saturation, avec l'augmentation de la tension superficielle.

Dans le cas des milieux non métalliques, les valeurs de phases mesurées sont généralement faibles, de même que les variations de phase dues aux variations de saturation¹². Pour évaluer l'influence de la saturation sur les milieux qui nous concernent, la qualité des montages doit permettre des mesures avec une très bonne estimation de la phase.

3.5 PPS en laboratoire

Sur le terrain comme en laboratoire, la mesure PP présente de nombreux défis. Le problème le plus évoqué est le couplage EM associé à l'arrangement des câbles (Pelton *et al.*, 1978; Schmutz *et al.*, 2014). Sur le terrain, le courant parcourant les câbles au sol peut générer des phénomènes d'induction dus à la conductivité du sol, ce qui contamine le signal en HF. Dans le laboratoire, les câbles peuvent former des boucles de courant. Des effets parasites en fréquence comme la polarisation aux électrodes peuvent survenir et produire un déphasage du même ordre de grandeur que celui du milieu étudié et dans la même bande de fréquence. Ce phénomène est difficile à extraire du signal. Il est extrêmement important de s'assurer au préalable que le montage n'induit pas d'effets parasites (Kemna *et al.*, 2012). La compréhen-

12. Par exemple, Binley *et al.* (2005) obtiennent des pics de phase compris entre 15 et 19 mrad pour des degrés de saturation entre 0.3 et 1.

sion des différents éléments du montage et de leurs effets est donc primordiale.

Différents types de montage sont décrits dans la littérature. Ils diffèrent par le système de mesure utilisé, la position et la nature des électrodes de courant et des électrodes de potentiel. La qualité du système de mesure réside principalement dans la conception du porte échantillon et le choix des électrodes. L'ensemble est appelé "cellule".

Sur le principe, on impose un potentiel entre les électrodes de courant et on contrôle le courant passant dans l'échantillon par la mesure de potentiel aux bornes d'une résistance de shunt R_s (Figure 3.9). Le montage de base comprend un générateur de signaux (injection de courant), une carte d'acquisition avec une forte impédance d'entrée (mesure du potentiel) et une résistance de référence (suivi du courant). La qualité du signal est grandement dépendante de la forte impédance d'entrée des amplificateurs (Vanhala et Soininen, 1995).

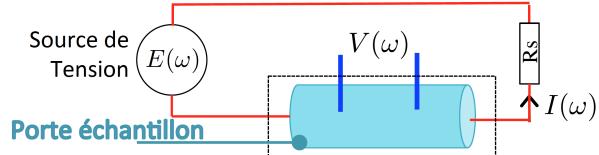


Figure 3.9 Principe de la mesure PPS

Les sédiments et les sols non consolidés montrent des phases très faibles, de quelques milliradians à quelques dizaines de milliradians (Vanhala et Soininen, 1995; Ulrich et Slater, 2004; Binley *et al.*, 2005). En 1995, Vanhala et Soininen affirment qu'il n'existe pas à cette époque de systèmes qui présentent la précision nécessaire sur la bande de fréquence pour les mesures sur sédiments. Ils décrivent un montage permettant d'obtenir une précision sur la phase inférieure à 1 mrad entre 1 mHz et 1 kHz. Au début des années 2000, les mesures PPS sont principalement faites avec des systèmes non commerciaux (par exemple Ulrich et Slater, 2004; Lesmes et Frye, 2001). En 2008, Zimmermann *et al.* font le même constat que Vanhala et Soininen treize ans plus tôt. Ils décrivent en détail un équipement pour la mesure PPS en laboratoire et le montage associé qui permet une précision de 0.1 mrad sur la mesure de la phase¹³. La qualité du système de mesure sort du cadre de cette étude. Les annexes B et C fournissent de plus amples remarques du point de vue utilisateur.

La précision du système et l'effet des câbles sont évalués par mesures sur des circuits RC connus (Okay *et al.*, 2014). Le montage est validé par des mesures sur des milieux non po-

13. Cet équipement le SIP-ZEL-04 est actuellement le plus présent dans la littérature, abondante en mesures, de ces 7 dernières années. Depuis 2013, un second système possède une précision similaire, le PSIP, développé aussi pour la caractérisation en laboratoire. Il est proposé par Ontash & Ermac (www.ontash.com). Enfin le troisième protagoniste en SIP est Radic Research, avec les SIP-Fuchs développés pour le laboratoire et le terrain, utilisés par Binley et Kemna (2005) et Cosenza *et al.* (2007).

larisables comme des solutions électrolytiques dont la conductivité est connue. Ceci permet, d'une part, de vérifier le coefficient géométrique, et d'autre part, de vérifier l'absence de parasites sur la mesure de la phase.

3.5.1 Montage 4 points ou 2 points ?

Alors que pour un montage 2 points les électrodes d'injection et les électrodes de potentiel sont séparées, les montages 4 points permettent de différencier les dipôles. L'injection de courant polarise les électrodes de courant, ce qui peut perturber la mesure dans le cas où les électrodes de potentiel et les électrodes de courant sont confondues. Par conséquent, le montage 2 points est plutôt utilisé pour la PP dans le domaine de temps car la mesure est généralement réalisée lorsque que le courant est coupé.

Le choix d'un montage 4 points ou d'un montage 2 points dépend principalement du choix de la bande de fréquence. Les deux mesures sont consistantes entre elles et les montages peuvent être combinés pour étendre la bande de fréquence jusqu'à la dizaine de MHz (Lesmes et Frye, 2001; Volkmann et Klitzsch, 2015). Le montage 2 points fournit des mesures acceptables pour des fréquences >100 Hz car les électrodes de potentiel sont en série avec l'échantillon. Pour des fréquences trop basses, leur impédance est trop grande par rapport à celle de l'échantillon (Lesmes et Frye, 2001; Olhoeft, 1985). Le montage 4 points est le montage préférentiel en PPS. Néanmoins, pour des fréquences supérieures à 10 Hz, on commence à observer des phénomènes de couplage EM et l'effet capacitif des électrodes en parallèle avec la mesure (Olhoeft, 1985).

Dans notre cas, on s'intéresse aux phénomènes sur la bande de fréquence 1 mHz - 1 kHz. On focalise notre attention sur les montages 4 points.

3.5.2 Géométrie

La géométrie est principalement dictée par l'échantillon. Pour la caractérisation des matériaux, la géométrie la plus courante est la forme cylindrique¹⁴. Les électrodes de courant sont situées aux extrémités de la cellule tel que le courant traverse l'échantillon dans sa section. La mesure du potentiel se fait entre les électrodes de courant. On note dans cette section :

- L la longueur entre les deux électrodes de courant ;
- a l'espacement entre les électrodes de potentiel ;
- R le rayon de l'échantillon cylindrique.

Le rayon de la cellule est dicté par les dimensions de l'échantillon ou bien par la distribution granulométrique. Lorsque l'échantillon est mis en place directement dans la cellule, un rayon

14. car généralement les échantillons sont prélevés sous forme de carottes cylindriques

trop petit peu empêcher une bonne répartition des particules les plus grosses et un rayon trop grand peut rendre la mise en place très hétérogène (Kemna *et al.*, 2012). La géométrie doit permettre une distribution de courant homogène dans la section de l'échantillon. Les dimensions et la mise en place de l'échantillon doivent en faire un volume représentatif du milieu étudié.

En observant l'influence sur la phase des distances entre les électrodes de potentiel et les électrodes de courant et en faisant varier la section de l'échantillon, Zimmermann *et al.* (2008) déduisent que la distance entre les électrodes de potentiel et les électrodes de courant doit être au moins deux fois supérieure à la largeur de l'échantillon ($2R$) pour éviter les erreurs dues à la polarisation aux électrodes de courant. Cependant les erreurs peuvent aussi survenir lorsque la résistance entre les électrodes de potentiel devient faible par rapport à la résistance entre une électrode de potentiel et une électrode de courant (Kemna *et al.*, 2012). Ceci pose une limite haute à la distance entre les électrodes de courant et les électrodes de potentiel. Une distance trop faible entre les électrodes de potentiel peut aussi induire des erreurs sur la phase (Vanhala et Soininen, 1995). Ces "règles" de dimensionnement ne sont pas toujours respectées par exemple dans le cas des travaux de Jougnot *et al.* (2010) et Ntarlagiannis *et al.* (2005).

3.5.3 Électrodes

Injection de courant

Le principal problème associé aux électrodes de courant est l'impédance de contact. Une trop grande résistance de contact empêchera l'injection de courant car celui-ci est égal à la tension développée par l'équipement aux bornes des électrodes divisée par la résistance totale (échantillon + électrodes de contact). Une forte intensité de courant va engendrer une plus forte densité de courant aux abords des électrodes, ce qui peut provoquer des effets non linéaires. Pour rester dans des hypothèses de linéarité, on préfère conserver l'intensité de courant faible dans l'échantillon. Vanhala et Soininen (1995) recommandent une intensité inférieure à 10^{-2} A.m^{-2} . Néanmoins Zimmermann *et al.* (2008) n'observent aucun effet non linéaire jusqu'à 2 A.m^{-2} . Ils utilisent trois matériaux en électrodes de courant : cuivre, bronze et acier inoxydable. Alors qu'au dessus de 10 Hz, l'effet sur la phase semble indépendant de la nature de l'électrode et de l'intensité du courant, à basses fréquences, les plaques de bronze sont plus performantes (Figure 3.10). Cependant les erreurs avec les autres types de matériaux restent faibles. Ulrich et Slater (2004) et Cassiani *et al.* (2009) utilisent respectivement des fils et des plaques d'acier inoxydable pour leurs électrodes d'injection. Cosenza *et al.* (2007) utilisent des films de carbone.

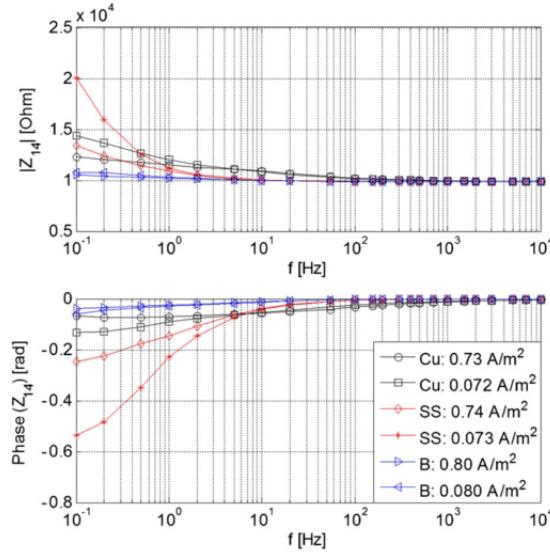


Figure 3.10 Mesures faites avec différents types d'électrode de courant pour deux densités de courant (Extrait de Zimmermann *et al.*, 2008). Cu : électrodes de cuivre, SS : électrodes en acier inoxydable, B : électrodes de bronze.

Une mauvaise position respective des électrodes peut provoquer des effets à la fois capacitifs et inductifs comme ceux exposés par Ulrich et Slater (2004) (Figure 3.11).

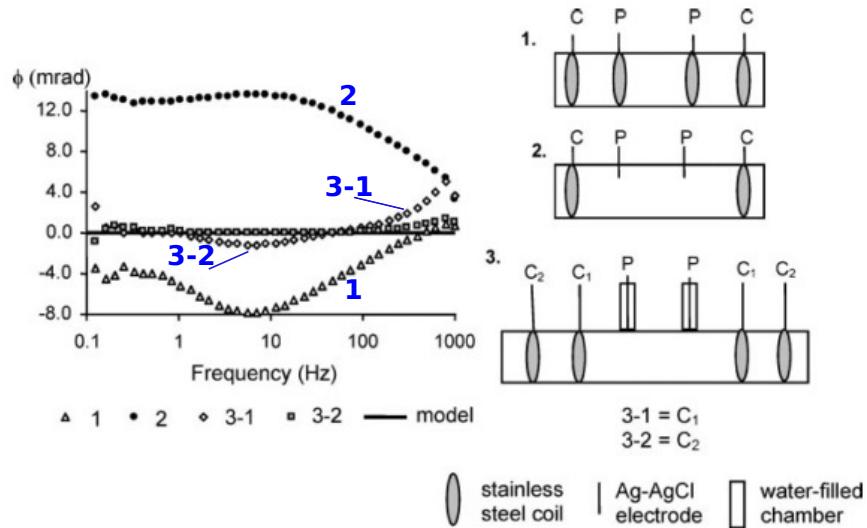


Figure 3.11 Influence sur la phase pour différents types d'électrodes et différentes positions lors de mesures sur électrolyte à $39,5 \mu\text{S}/\text{m}$ (Extrait de Ulrich et Slater, 2004).

Électrodes de potentiel

Les électrodes de potentiel sont des éléments essentiels du montage. En théorie, la forte impédance d'entrée des amplificateurs ($\approx 10^9 \Omega$) empêche tout courant de circuler dans l'électrode et l'électrode devrait être invisible sur la mesure (Abdulsamad *et al.*, 2014). En réalité, les capacités de fuites des amplificateurs opérationnels et l'impédance de surface des électrodes peuvent les rendre visibles sur la mesure (Huisman *et al.*, 2014; Vanhala et Soininen, 1995). Dans le premier cas, l'influence est observée dans les hautes fréquences. Dans le second cas, il apparaît un pic de déphasage qui peut être du même ordre de grandeur que celui du à la polarisation dans l'échantillon, et dont la fréquence est dépendante de la surface et du matériau de l'électrode ainsi que de la conductivité de l'électrolyte¹⁵.

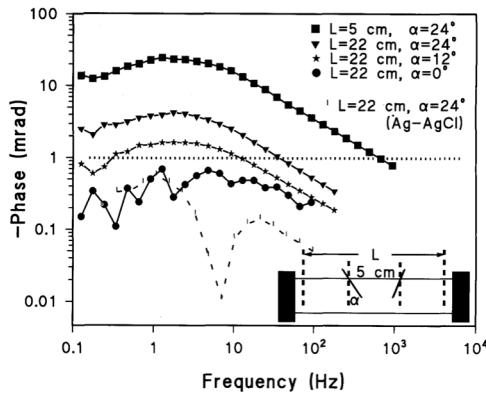


Figure 3.12 Tests réalisés par Vanhala et Soininen (1995) pour montrer l'erreur sur la phase en fonction de l'inclinaison des électrodes.

Polarisation d'électrode Vanhala et Soininen (1995) montrent expérimentalement que lorsqu'une électrode en forme de tige est plantée dans le milieu et est inclinée par rapport à la normale aux lignes de courant, il apparaît une perturbation sur la phase (Figure 3.12). L'électrode est soumise à une différence de potentiel et la distribution de courant est perturbée, à cause de l'impédance de surface de l'électrode (Schwan, 1968). Ceci se traduit par des effets capacitifs (Eskola, 1992) et une phase est introduite dans la mesure, même dans le cas d'une mesure sur électrolyte. L'idéal est alors de placer les électrodes hors du passage du courant (Schwan, 1968; Kemna *et al.*, 2012). Schwan (1968) propose la configuration montrée à la figure 3.13, où l'électrode est placée dans une chambre en contact "ponctuel" avec l'échantillon. De cette façon, toute la surface de l'électrode est au même potentiel. Cette configuration permet aussi d'augmenter la surface de l'électrode et donc de diminuer sa résistance de contact, tout en gardant une mesure de potentiel ponctuelle. On trouve toutefois des

15. Ceci est développé dans un article soumis et présenté à l'annexe D.

cellules équipées d'électrodes circulaires comme la cellule du BAM¹⁶ utilisée, par exemple, par Hördt et Milde (2012).

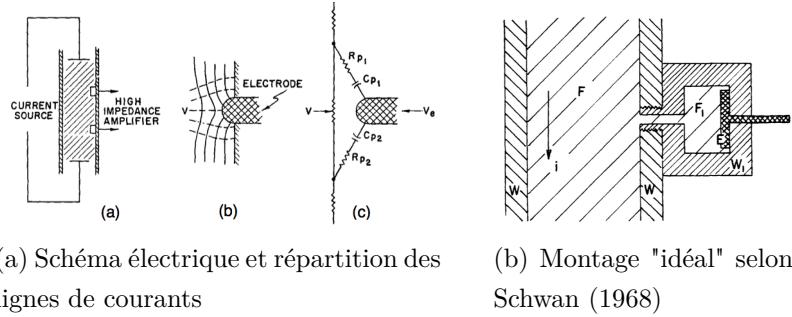


Figure 3.13 Reflexion sur l'impédance au contact d'une électrode de potentiel et sur le montage approprié (Extraits de Schwan, 1968).

Prise en compte de l'effet des électrodes Dans le cas des montages 4 points, on peut prendre en compte l'effet des électrodes en supposant un modèle de réponse et en l'extrayant du signal mesuré (Abdulsamad *et al.*, 2014; Pelton *et al.*, 1978). Cette méthode a l'avantage de prendre en compte la dépendance fréquentielle de l'effet d'électrode. Toutefois, il n'est pas certain que l'effet de l'électrode soit juxtaposé à la réponse PPS de l'échantillon et cette méthode peut être controversée. Pour corriger uniquement l'impédance de contact, on peut réaliser des mesures réciproques comme suggéré par Huisman *et al.* (2015), ou bien, on peut appliquer les modèles complets d'électrode (CEM, ou Complete Electrode Model) (Rücker et Günther, 2011). Cette dernière méthode est cependant utilisée généralement dans le cas des tomographies de résistivité électrique. Le meilleur moyen de prendre en compte l'effet des électrodes est encore de s'assurer qu'il n'y en a pas lors de la validation du montage.

Pour une revue détaillée sur l'effet des électrodes et leur correction, on réfère à Ishai *et al.* (2013) qui développent ce problème dans le cadre de la spectroscopie diélectrique.

Types d'électrode Les électrodes peuvent être de différentes natures et de différentes géométries. Elles peuvent être directement en contact avec l'échantillon (Ulrich et Slater, 2004; Jougnot *et al.*, 2010) ou bien localisées à l'extérieur de l'échantillon dans la cellule (Vinegar et Waxman, 1984; Binley *et al.*, 2005). Pour l'étude sur échantillons cylindriques, on distingue les électrodes dites ponctuelles et les électrodes annulaires. Les électrodes ponctuelles seront plus sensibles aux distorsions de courant dans le cas de non-homogénéité du matériau. Les

16. Bundesanstalt für Materialforschung ou l'institut fédéral -allemand- pour la recherche et les tests sur les matériaux

électrodes circulaires pallient à ce problème en mesurant une valeur moyenne sur la section mais présentent un risque d'effet parasite sur la mesure (Kemna *et al.*, 2012).

Les électrodes de potentiel les plus courantes dans la littérature sont probablement les électrodes non-polarisables de types Ag/AgCl, bien qu'on trouve aussi le couple Cu/CuSO₄ (Titov *et al.*, 2004) et Pb/PbCl₂ dites électrodes Petiau (Petiau, 2000; Schmutz *et al.*, 2010). On peut aussi trouver des électrodes de platine (Vanhala et Soininen, 1995), ou bien même des électrodes circulaires en acier inoxydable (Joseph *et al.*, 2015).

3.5.4 Applications aux milieux non saturés

On fait la distinction entre les expériences en conditions saturées et les expériences en conditions non saturées. En milieu saturé, un bon contact électrique est facile à obtenir en créant, par exemple, des zones remplies d'électrolyte à chaque extrémité de l'échantillon (Breede *et al.*, 2011). Conserver l'échantillon saturé de façon homogène peut se faire en gardant une hauteur hydraulique constante. En milieu non saturé, la difficulté est d'assurer un bon contact électrique (Ulrich et Slater, 2004) et de conserver le même degré de saturation dans l'échantillon au cours de la mesure.

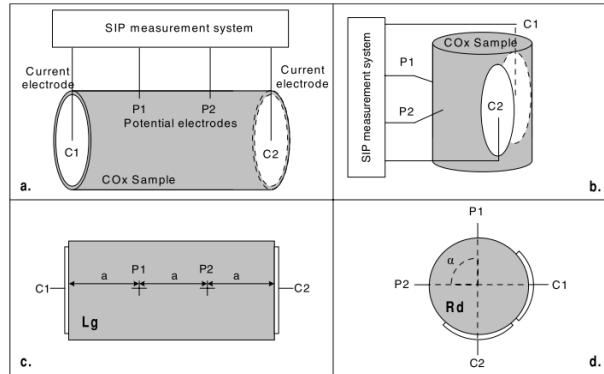
Pour obtenir différents niveaux de saturation, on retrouve les procédures suivantes :

- En partant d'un état saturé dans la cellule, on peut permettre l'évaporation à température ambiante (Ulrich et Slater, 2004; Jougnot *et al.*, 2010) ;
- En partant d'un état saturé dans la cellule, on peut drainer par pressurisation (Ulrich et Slater, 2004; Breede *et al.*, 2011) ;
- On peut mettre l'échantillon à l'étuve pour diminuer le degré de saturation (Jougnot *et al.*, 2010) ;
- En partant d'un état saturé, on peut injecter au fur et à mesure un hydrocarbure. L'hydrocarbure est assumé agir d'un point de vue électrique comme l'air, c'est à dire une phase non-mouillante (pas de prise sur le grain) qui ne présente pas d'accumulation de charges à l'interface eau/huile (DCE négligée à cet interface). La phase saturante est alors l'eau ;
- L'échantillon est déjà non-saturé initialement et la mesure est faite directement (Binley *et al.*, 2005; Jougnot *et al.*, 2010).

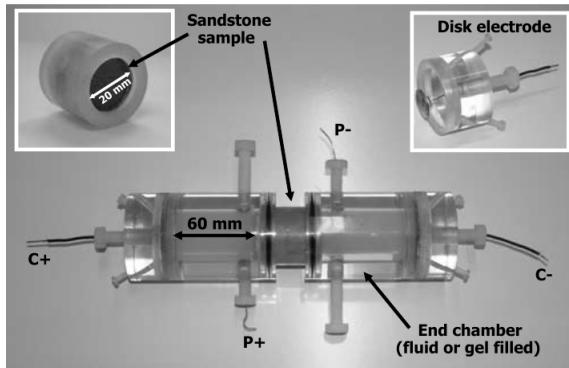
Après chaque changement d'état de saturation (après chaque manipulation), on doit attendre une mise à l'équilibre thermodynamique de l'échantillon dans le porte échantillon avant de commencer les mesures.

Pour respecter les règles géométriques énoncées précédemment, certains auteurs utilisent du gel d'agar en tampon électrique (Figure 3.14b). Ce gel, conducteur et non polarisable, permet d'assurer le contact électrique sans changer le degré de saturation de l'échantillon. Les élec-

trodes non polarisables gélifiées comme les ECG commerciales¹⁷ permettent une application directement sur l'échantillon (Figure 3.14a).



(a) Montage de Jougnot *et al.* (2010)



(b) Binley *et al.* (2005)

Figure 3.14 Deux montages pour des études en conditions non-saturées. (a) Électrodes directement au contact de l'échantillon (b) échantillon inséré dans un porte-échantillon.

Le tableau 3.1 décrit quelques montages pour l'étude d'échantillons à saturation partielle en eau : appareillage, type d'électrode et moyen d'obtention de l'état non-saturé.

17. électrodes pour électrocardiogramme

Tableau 3.1 Exemples de montage avec études de variation de la saturation. La précision sur la phase est donnée inférieure à 0.1 mrad pour tous les montages utilisant le ZEL-SIP04. Vinegar et Waxman (1984) ne fournissent pas d'erreur sur la phase, Binley et Kemna (2005) obtiennent un déphasage résiduel < 1 mrad avec le gel d'agar et Cosenza *et al.* (2007), une précision d'environ 0.5 mrad. Les précisions sur la phase sont données sur la bande de fréquence 1 mHz-1kHz

Auteurs	Système	freq	injection	potentiel	buffer	
Vinegar et Waxman (1984)	pont RC	3 Hz - 1 kHz	Pt	Ag-AgCl	electrolyte	injection d'huile
Binley <i>et al.</i> (2005)	SIP-FuchII	10 mHz-100Hz	Ag-AgCl	Ag-AgCl	gel et electrolyte	in situ
Schmutz <i>et al.</i> (2010)	ZEL-SIP04	1 mHz-45 mHz	Cu-CuSO4	Cu-CuSO4	contact direct	drainage
			Pb-PbCl2	Pb-PbCl2		
Breede <i>et al.</i> (2012)	ZEL-SIP04	1 mHz - 100 Hz	bronze	Ag-AgCl	electrolyte	drainage
Ulrich et Slater (2004)	homemade	0.1-1kHz	inox	Ag-AgCl	contact direct	évaporation drainage
Jougnot <i>et al.</i> (2010)	ZEL-SIP04	1 mHz-45 kHz	Ag-AgCl	Ag-AgCl	contact direct	évaporation chauffage
Cosenza <i>et al.</i> (2007)	SIP FuchsII	100mHz-12kHz	carbone	Ag-AgCl	contact direct	évaporation chauffage
Cassiani <i>et al.</i> (2009)	ZEL-SIP04	10mHz-1kHz	inox	inox	contact direct	injection air + injection huile

3.5.5 Conditions expérimentales

La température influence la mobilité ionique β et par conséquent la conductivité du milieu. Zisser *et al.* (2010a) exposent différents modèles de dépendance de β avec la température :

- Produit modifié de Walden (voir Zisser *et al.*, 2010a, et ses références) :

$$\beta(T) \approx \beta(T_0) \left(\frac{\eta(T_0)}{\eta(T)} \right)$$

Où η représente la mobilité ionique. Cette approximation suppose que le rayon dynamique des ions a_H est constant avec la température. Quelle que soit T , on a alors $\beta(T)\eta(T) \approx |q|/(6\pi a_H)$

- Loi d'Arrhénius :

$$\beta(T) = \beta(T_0) \exp \left[\frac{-E_0}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

Où E_0 est l'énergie d'activation (J/mol) et k_B la constante de Boltzmann.

- Dépendance linéaire :

$$\beta(T) \approx \beta(T_0) [1 + v_\beta (T - T_0)]$$

Où v_β est un facteur de compensation qui dépend de la plage de température. Il doit être déterminé en fonction de la température de référence et pour la plage de températures considérée. On prend généralement $T_0 = 25^\circ\text{C}$ et $v_\beta = 0.02 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Comme β est influencé par la température, alors le coefficient de diffusion l'est aussi, et par conséquent, la constante relaxation τ . Les résultats de Binley *et al.* (2010) montrent que τ est proportionnel à $[T(1 + v_s(T - T_{ref}))]^{-1}$. Où v_s est le coefficient de compensation linéaire pour la mobilité ionique dans la couche de Stern.

Revil (2012) développe l'influence de la température sur la réponse. Dans son raisonnement, la partie réelle et la partie imaginaire sont influencées par la température de la même façon. Par conséquent, il ne devrait pas y avoir d'influence de la température sur la phase. Ceci n'est pas cohérent avec les résultats de Bairlein *et al.* (2014b) qui modélisent un décalage de la phase vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température.

Jougnot *et al.* (2010) et Schmutz *et al.* (2010) réalisent des mesures à la température de la pièce $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Breede *et al.* (2011) précisent que l'expérimentation a lieu dans un laboratoire conditionné à $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ et Ulrich et Slater (2004), dans un environnement contrôlé à $24.5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme la réponse PPS est influencée par de nombreux paramètres, il apparaît important de pouvoir fixer et contrôler la température à laquelle la mesure est effectuée.

3.6 Discussion

Notre compréhension de l'effet PP est encore partielle et incomplète (Hördt et Milde, 2012; Weller *et al.*, 2013; Okay *et al.*, 2014; Joseph *et al.*, 2015). Ceci peut être expliqué par le fait que de nombreuses propriétés du milieu influencent la réponse (Okay *et al.*, 2014) et que plusieurs phénomènes ont lieu sur la même bande de fréquence (Hördt et Milde, 2012).

3.6.1 Application au compactage

Bien que les modèles de polarisation dans les sols soient encore simplistes, les relations disponibles et les travaux récemment publiés laissent croire que les valeurs de porosité et de saturation peuvent être extraites de la mesure PPS. En se basant sur les travaux de Schmutz *et al.* (2010), on peut faire une rapide estimation des prédictions de la mesure pour deux types de sols (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 Prédictions selon le modèle "idéaliste" de Schmutz *et al.* (2010) dans le cas d'une granulométrie uniforme de diamètre D . On utilise $D_i = 2 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, $\Sigma_S = 2 \times 10^{-9} \text{S}$, $\sigma_w = 33 \text{ mS/m}$ et $n=1.35$ (comme dans Schmutz *et al.*, 2010).

Description	Objectifs	Objectifs	(f_0, φ_0) attendus
	(w, γ_d)	(s_w, ϕ)	
Sol A, $D = 50 \mu\text{m}$, sol fin	$\gamma_d = 1.90$, $w \in 11 - 13\%$	$\phi = 0.30$, $s_w \in 0.7 - 0.82$	$f_0 \approx 2 \text{ Hz}$ $\varphi_0 \in 32 - 37.5 \text{ mrad}$
Sol B, $D = 500 \mu\text{m}$, Sable	$\gamma_d = 1.85$, $w \in 8 - 11\%$	$\phi = 0.31$, $s_w \in 0.48 - 0.66$	$f_0 \approx 20 \text{ mHz}$, $\varphi_0 \in 3.8 - 5.2 \text{ mrad}$

En première approximation, il semble possible de pouvoir identifier l'Optimum Proctor (OP). La courbe Proctor varie entre la porosité et la saturation et la sensibilité des modèles à ces deux paramètres n'est pas encore déterminée. À proximité de l'OP, on s'attend à sortir des limites des hypothèses usuelles de forte porosité. Lorsque le milieu est fortement compacté, la densité sèche atteint un maximum et donc la porosité, un minimum. La porosité ne semble pas être un facteur adéquat pour la PPS, contrairement à S_{por} . À priori, S_{por} atteint un maximum au compactage maximal¹⁸

On a vu que $\sigma'' \propto S_{por}/F$ (Weller et Slater, 2012). L'étude de la fonction $\frac{\phi^m(1-\phi)}{\phi}$ montre

18. $S_{por} = S_{sa} \gamma_s \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right)$. Comme la fonction $\frac{1-\phi}{\phi}$ est strictement décroissante alors ceci signifie qu'on atteint un maximum de S_{por} au minimum de porosité, soit au compactage maximal.

qu'il existe un maximum, comme ϕ^m est strictement croissante alors ce maximum est atteint pour la même valeur de ϕ que le maximum de S_{por} . Assumant que m est une caractéristique intrinsèque au matériau, alors à salinité constante, la partie en quadrature atteint un maximum pour une densité sèche maximale. Cette réflexion est très théorique car elle s'appuie sur les modèles de PPS en milieu saturé et le sol ne peut pas être compacté de façon adéquate s'il est saturé.

Les travaux de Koch *et al.* (2012) montrent une légère variation dans la réponse PPS en fonction du compactage pour des sables quartzeux. Boadu et Owusu-nimo (2011) réalisent des mesures sur des échantillons de sables saturés à faible teneur en argiles, montés dans une cellule de compression. Les résultats montrent que l'amplitude de la phase diminue avec l'augmentation du module de compression et avec la densité sèche du matériau. Plus de tests doivent être réalisés pour établir le lien entre résistance mécanique et la réponse PPS mais Boadu et Owusu-nimo (2011) concluent que la PPS peut être une méthode intéressante pour l'évaluation de la consolidation et stabilisation des pentes.

3.6.2 La mesure

La mesure PPS est sensible à de nombreux paramètres et il semble très facile de perturber considérablement cette mesure à travers un mauvais design de l'expérimentation. Les principaux points à prendre en compte pour le design du porte-échantillon sont :

- **La géométrie** : Il faut pouvoir considérer l'échantillon comme un VER et permettre une densité de courant homogène dans sa section.
- **Le type d'électrode de potentiel** : comme les électrodes sont censées être hors du passage du courant, leur type n'est pas censé influencer la mesure. Il est recommandé d'utiliser des électrodes non polarisables. Toutefois, ces électrodes peuvent introduire des fuites d'électrolyte sauf lorsque celui-ci est sous forme de gel.

De fortes intensités de courant peuvent créer des effets non linéaires aux électrodes et une trop faible densité diminue le rapport signal sur bruit. On recommande de viser une densité de courant autour de 0.01 A/m^2 . Une caractérisation préalable du dispositif comprend : (1) le test de la réponse de l'équipement avec un circuit RC connu ; (2) les mesures sur électrolytes et sur les gels non polarisables pour évaluer la présence d'effets parasites.

Comme la température influence les propriétés de l'électrolyte et donc les paramètres tels que le coefficient de diffusion, il est recommandé d'avoir un capteur de température directement dans le corps de la cellule de mesure ou bien de pouvoir conserver le montage à température fixe (utilisation d'enceinte climatique). Slater et Lesmes (2002b) recommandent d'intégrer autant que possible les mesures d'environnement (température, conductivité de l'électrolyte, pH) dans le même montage.

Dans le cadre de la caractérisation de la réponse PPS, des mesures connexes peuvent être réalisées comme les pesées, la microporosimétrie au mercure (MICP) ou le test BET. Il est recommandé de pratiquer les tests connexes en restant aussi près que possible des procédures normalisées dans le domaine d'étude (Kemna *et al.*, 2012).

3.7 Conclusion

La PPS possède un potentiel certain pour accéder aux propriétés de texture et à la structure des sols. L'application au contrôle du compactage dans le contexte normatif actuel nécessite de pouvoir accéder directement à la teneur en eau massique et à la densité sèche du milieu, ou bien à la porosité et à la saturation. Cette étape risque d'être délicate. Pour le suivi à long terme d'une structure de fondation, la PPS pourrait permettre d'évaluer l'évolution du réseau poreux et par conséquent la dégradation du squelette du sol et les baisses locales de capacités portantes. Son application en laboratoire et sur le terrain demande de nombreuses précautions, ce qui est un inconvénient pour cette méthode. Toutefois les contraintes sont bien connues et la plupart peuvent être surmontées.

Ce projet de recherche constitue une première application de la PPS pour les deux laboratoires d'accueil de cette thèse. Le chapitre 4 porte sur la conception et la caractérisation du porte échantillon. Le chapitre 5 expose les résultats obtenus sur des échantillons compactés mécaniquement proche de leur Optimum Proctor.

CHAPITRE 4 MESURES PPS EN LABORATOIRE

4.1 Préambule

Lors d'une première approche de la PPS, on a conçu un porte-échantillon qui présente une anomalie sur la phase lors de la mesure sur électrolyte. Ceci nous a conduit à détailler et étudier expérimentalement et par modélisation numérique la polarisation aux électrodes de potentiel. On a résumé cette étude dans un article soumis au journal *Measurement, Science and Technology*. L'article est présenté en annexe D avec un développement sur des perspectives d'exploitation de cet effet aux électrodes.

Comme on ne peut retirer cet effet en fréquence de la mesure et qu'il peut masquer la réponse en fréquence des échantillons, on a conçu un second porte échantillon, qui respecte les règles de design avec les électrodes de potentiel hors du passage du courant. On s'est attardé sur la conception d'électrodes non polarisables et les propriétés électriques du gel d'agar, utilisé comme buffer électrique. Le but est de s'assurer que le porte-échantillon, les électrodes et le gel sont compatibles pour une expérimentation sur des lots d'échantillons.

Pour alléger le corps du texte, ce chapitre est associé à des annexes détaillant les différents aspects de cette phase de préparation :

- Conception, suivi et remarques sur les électrodes Ag/AgCl (Annexe E) ;
- Tests sur le gel d'agar associés à la publication de l'article (Annexe E.13.3) ;
- Premiers tests sur des échantillons de sable de silice (Annexe F).

Les informations collectées au cours de cette partie ont permis le montage de l'expérimentation menée en fin de thèse (Chapitre 5).

4.2 Système et Porte-échantillon

Pour réaliser l'expérimentation, on a besoin d'un système de mesure (envoi et d'acquisition du signal) et d'une cellule de mesure. La cellule de mesure désigne le porte-échantillon et les électrodes. Les électrodes sont abordées dans la section 4.3.

4.2.1 Système de mesure

Au cours des travaux, plusieurs équipements ont été utilisés. Comme le Laboratoire de Rouen ne possédait pas l'équipement pour réaliser les mesures PPS, ce travail s'est temporairement attardé sur l'acquisition d'un système ou le possible détournement d'un système d'électrochimie. En effet, des appareils de spectroscopie d'impédance pour l'étude de la corrosion

peuvent être disponibles au sein du réseau scientifique et technique du LRR. Un rapport a été produit concernant cette possibilité (Annexe B).

En instrumentation dédicacée pour la géophysique, le SIP-Fuchs III de Radic Research¹, appelé plus tard le Fuchs, et le PSIP system de Ontash & Ermac² ont pu être intensément utilisés : Le Fuchs à l'EPM et le PSIP au LRR³. On propose une revue sur leur aspect "utilisateur" (Annexe C). Sur l'aspect technique, ces deux équipements ont été comparés par Ntarlagiannis et Slater (2014). Le PSIP possède une meilleure qualité de mesure que le Fuchs.

4.2.2 Cellule de mesure

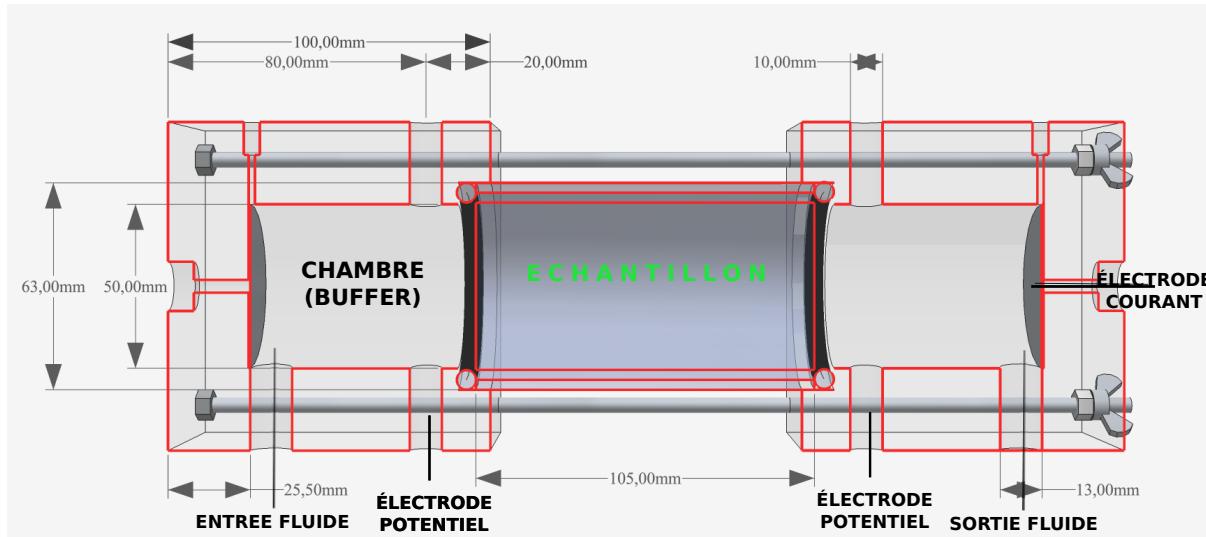
Le modèle de cellule proposé par Binley *et al.* (2005) permet de remplacer rapidement et facilement les échantillons dans la cellule. La séparation nécessaire entre les électrodes de courant et les électrodes de potentiel est assurée par la présence de deux chambres cylindriques situées de chaque côté de l'échantillon. Certains des échantillons de Binley *et al.* (2005) sont non saturés et du gel d'agar remplit les chambres pour assurer la conduction du courant dans l'échantillon. Les électrodes de potentiel sont des électrodes Ag-AgCl (déescrites section 4.3). Elles mesurent le potentiel dans les chambres, de part et d'autre de l'échantillon. Par conséquent, le gel contribue en partie à la mesure. Cette contribution est évaluée dans la section consacrée au gel d'agar (section 4.5).

La géométrie choisie est détaillée à la figure 4.1. On ne respecte pas particulièrement les règles de conception proposées par Zimmermann *et al.* (2008), tout comme d'autres auteurs (Ntarlagiannis *et al.*, 2005; Jougnot *et al.*, 2010). On choisit des plaques d'acier inoxydable circulaires pour l'injection de courant. La forme de plaque assure une bonne répartition du courant dans la section du porte-échantillon. Le choix de l'inox pour l'injection se retrouve dans la littérature bien que ce ne soit pas le plus performant (Zimmermann *et al.*, 2008).

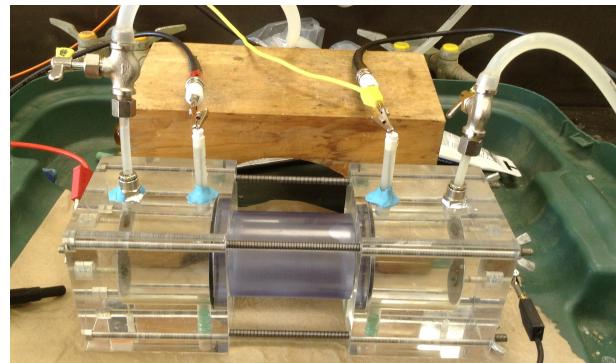
1. www.radic-research.de

2. www.ontasch.com

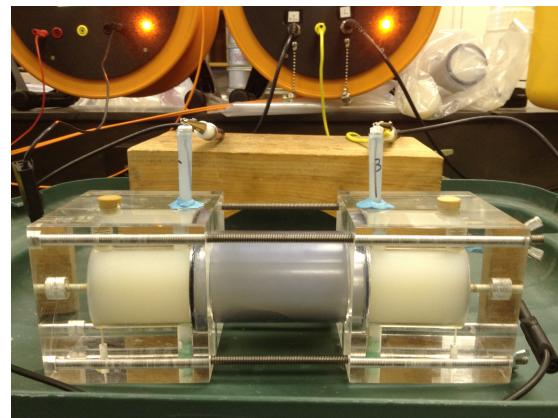
3. gracieusement prêté au LRR par Onstash & Ermac au cours de l'été 2015



(a) Géométrie et dimensions de la cellule



(b) Mesure sur électrolyte



(c) Mesure sur agar

Figure 4.1 schéma et montages. (a) Dimensions de la cellule, (b) montage de caractérisation avec électrolyte et (c) avec agar.

4.3 Électrodes Ag-AgCl

4.3.1 Principes

On distingue deux sortes d'électrodes : les électrodes polarisables et les électrodes non polarisables. Une électrode idéalement polarisable agit principalement comme un condensateur alors qu'une électrode non-polarisable permet le passage des charges entre le métal et l'électrolyte grâce aux réactions d'oxydoréduction. Dans ce cas, l'électrode idéalement non-polarisable est associée à une résistance.

Les électrodes possèdent un potentiel propre. La différence de potentiel propre entre deux électrodes de potentiel doit être la plus faible possible et la plus constante possible sur la durée de la mesure. On utilise des électrodes non-polarisables pour limiter les effets capacitifs sur la mesure.

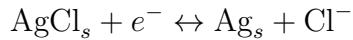
Il existe plusieurs espèces d'électrodes non-polarisables. Les électrodes de première espèce sont constituées d'un élément et de l'ion correspondant en solution (comme les électrodes Cu/CuSO₄). La réaction dictant le potentiel propre d'une électrode de première espèce est la suivante :



Dans ce cas, le potentiel propre de l'électrode dépend uniquement du couple Redox et de la concentration de l'ion dans la solution :

$$E(M/M^+) = E^0(M/M^+) + \frac{RT}{F} \ln([M^+])$$

Les électrodes d'Ag/AgCl sont des électrodes de seconde espèce. Ce type d'électrode est constitué du métal recouvert par son sel soluble plongeant dans une solution contenant l'anion salin. Les réactions qui dictent le potentiel de l'électrode sont :



Le potentiel de propre de l'électrode s'écrit alors :

$$E(Ag/AgCl) = E^0(Ag/Ag^+) + \frac{RT}{F} \ln(K_s) - \frac{RT}{F} \ln([Cl^-])$$

Où K_s est le produit de solubilité du couple Ag/AgCl avec $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ le coefficient de dissolution de AgCl_s, $R = N_A k_B$ la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday. Comme K_s est très faible ($K_s = 1,8 \times 10^{-10}$ à 25 °C) le potentiel est constant tant que les

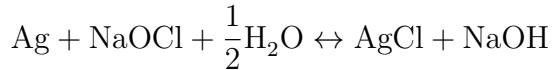
ions Cl^- sont en excès et il dépend principalement de la température et de la concentration en chlorures.

Les électrodes d'argent sont stables dans le temps, elles possèdent une faible impédance de contact (Vanhala et Soininen, 1995) et elles sont faciles à construire ce qui en fait des électrodes privilégiées en PPS.

4.3.2 Préparation des électrodes

Alors que l'utilisation des électrodes Ag/AgCl est largement répandue dans la littérature, les détails de leur conception sont rarement fournis⁴. Certaines expériences utilisent des électrodes commerciales, cependant il est d'un meilleur rapport qualité-prix de les concevoir en laboratoire (Lee Slater, 2013, communication personnelle).

À la base, il faut un support en argent. Les fils d'argent sont facilement disponibles dans le commerce⁵. On produit la couche d' AgCl soit en le plongeant dans de l'eau de Javel, soit par électro-déposition. Avec l'eau de Javel, le fil d'argent immergé devient noir en suivant la réaction⁶.



L'électro-déposition consiste à faire passer un courant entre une électrode de zinc et le fil d'argent plongeant dans une solution acide chlorhydrique. Dans le cas où un fort ampérage peut être instauré, l'opération ne dure que quelques minutes.

Dans les deux cas, on prend garde à laisser une partie de l'argent non couvert d' AgCl pour assurer le contact électronique lors du branchement au système de mesure.

L'électrode d' $\text{Ag}-\text{AgCl}$ est utilisable sous la forme d'un simple fil d'argent recouvert d' AgCl . Dans ce travail, on appelle cette déclinaison de l'électrode, **électrode sèche** (notée DE : *dry electrode*).

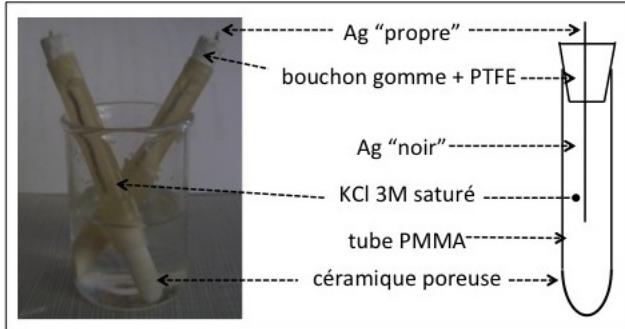
La forme la plus courante de l'électrode d' AgCl est celle où le fil d'argent recouvert d' AgCl est ensuite immergé dans un tube contenant une solution de KCl à forte concentration. D'un côté, le tube est scellé et de l'autre, une céramique permet de faire le contact électrolytique pour la mesure. Ces électrodes sont considérées quasi-ponctuelles car la solution saline est très conductrice par rapport au milieu ausculté, et l'intégralité de la surface de l'électrode est au potentiel du point de contact. Il est cependant compliqué d'éviter les fuites de solution de KCl et ces électrodes ont le défaut de contaminer le milieu à caractériser.

4. Peut-être est-ce considéré comme une connaissance commune.

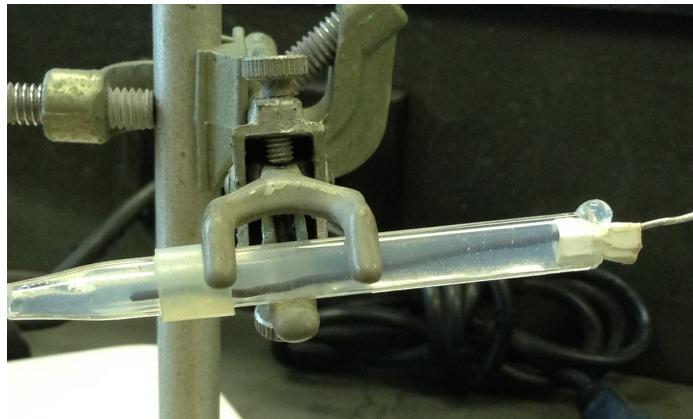
5. Ici on utilise du fil d'argent 99.9% 1 mm de diamètre commandé à Sigma Aldrich

6. On préconise un minimum de 30 minutes pour la création d'une couche uniforme d' AgCl . Aucune étude spécifique sur la durée minimale d'immersion n'a été effectuée. Généralement, les fils d'argent étaient immergés au moins une nuit complète avant utilisation (protocole tiré du laboratoire de Rutgers)

Pour éviter ces fuites, une solution consiste à gélifier la solution saline. Dans notre cas, on utilisera l'agar pour gélifier une solution de KCl saturée. La figure 4.2 présente les électrodes dites **liquides** avec la solution de KCl et les électrodes dites **gélifiées**.



(a) Electrodes Ag-AgCl liquides et le schéma descriptif correspondant



(b) Électrode Ag-AgCl avec agar juste après fabrication

Figure 4.2 Électrodes Ag-AgCl version liquide et version Agar.

4.3.3 Contamination du milieu et stabilité des électrodes

On utilise dans ce travail les électrodes sèches et les électrodes gélifiées. On a très vite abandonné la production d'électrode liquides car on ne pouvait minimiser les fuites de KCl. Les électrodes sèches présentent une plus forte résistance de contact mais elles contaminent moins le milieu par apport ionique. Deux expériences ont été menées pour évaluer la contamination du milieu par apport ionique des électrodes (Annexe E). Pour une mesure de 1h40 (25 fréquences entre 1 mHz et 20 kHz avec le Fuchs), l'utilisation des électrodes gélifiées est liée à une augmentation de 5 mS/m de la conductivité de l'électrolyte. Les électrodes sèches sont liées à une variation maximale de 1 mS/m de la conductivité du fluide.

On souhaite s'assurer que la différence de potentiel entre deux électrodes reste (1) stable dans

le temps et (2) faible par rapport à la différence de potentiel développée lors de la mesure aux bornes des électrodes (Figure 4.3). Avant et après chaque mesure PPS, on vérifie avec un voltmètre la différence de potentiel entre deux électrodes lorsqu'elles sont *au repos* dans la solution de KCl saturé.

Pour évaluer la différence de potentiel développée aux bornes des électrodes de mesure, on utilise la valeur de résistance donnée par la mesure R et l'ampérage I :

$$V_{mes} = RI$$

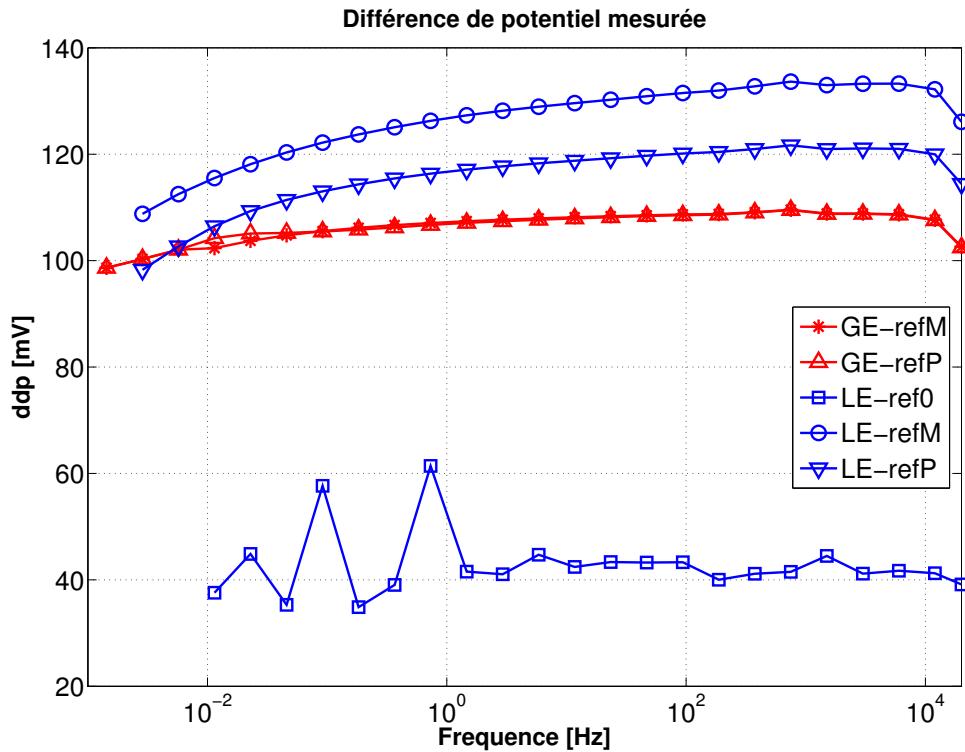


Figure 4.3 Différence de potentiel mesurée lors du test de branchement de la référence avec deux types d'électrodes. GE : électrodes gélifiées et LE : électrodes liquides.

Plusieurs séries ont été suivies, comme montré à l'annexe E. La technique de fabrication des électrodes gélifiées semble robuste et produit systématiquement des électrodes acceptables. La dernière série suivie a montré une longévité très correcte (50 jours). La figure 4.4 montre le suivi sur les 15 derniers jours d'utilisation. Cette série a été utilisée pour la première série de tests sur échantillons (Annexe F).

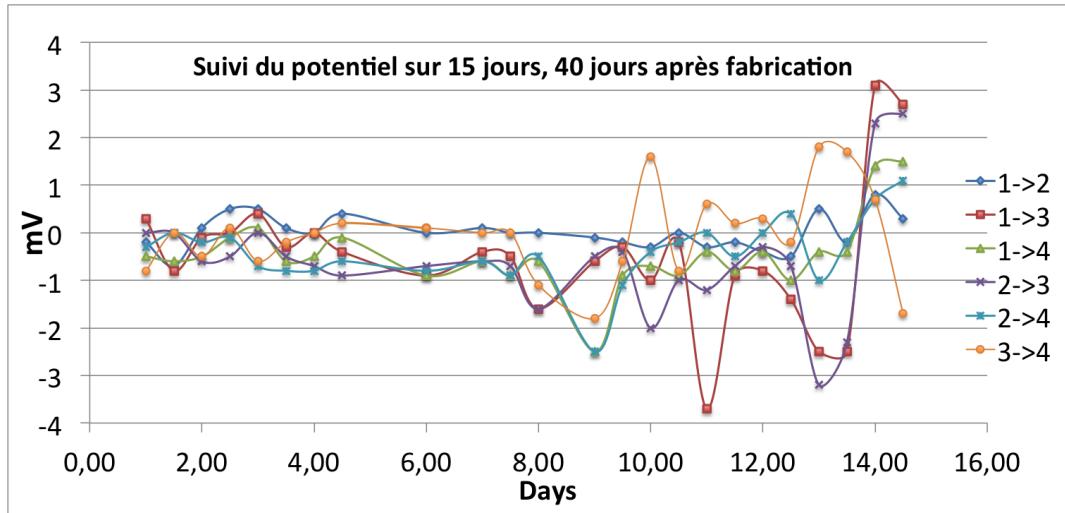


Figure 4.4 Suivi de la dernière série d'électrodes Ag/AgCl en gel d'agar sur les 15 derniers jours de leur utilisation (soit 40 jours après leur fabrication).

4.4 Caractérisation de la cellule de mesure

Toute cellule de mesure doit être caractérisée avant la mesure sur échantillon. D'une part, pour vérifier qu'aucun effet ne parasite la réponse en fréquence, et d'autre part, pour déterminer le coefficient géométrique du système. Ceci peut être réalisé expérimentalement (Schmutz *et al.*, 2010; Titov *et al.*, 2002) ou par méthode numérique (Jougnot *et al.*, 2010). La caractérisation numérique du coefficient géométrique est très répandue, mais la détermination de la réponse en fréquence est délicate car elle nécessite d'intégrer l'interaction électrode/système. La détermination du coefficient géométrique par méthode numérique suppose généralement que les électrodes sont ponctuelles et que l'impédance de contact est nulle.

Parce que la caractérisation des électrodes est complexe, il est plus facile et plus pratique d'évaluer expérimentalement les effets en fréquence de la cellule lorsqu'elle est remplie avec un milieu non polarisable.

La figure 4.5 montre les mesures sur solutions de KCl et LiCl de différentes conductivités réalisées avec des électrodes GE et DE. Ces mesures ont permis de déterminer un coefficient géométrique $K=0.0156$ m de la cellule moyen commun pour les deux types d'électrodes. La modélisation numérique donne $K=0.0149$ m.

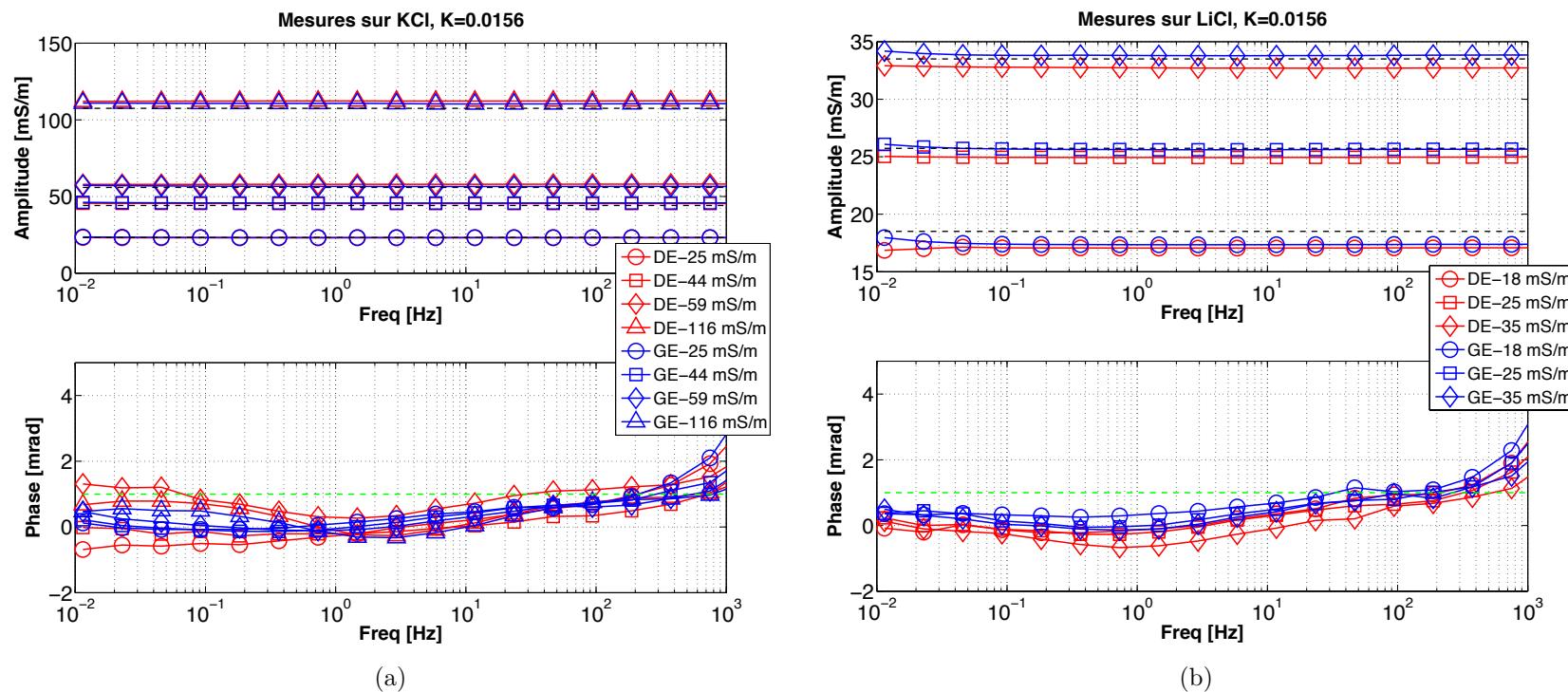


Figure 4.5 Validation du coefficient géométrique et vérification des effets aux électrodes avec (a) des solutions de KCl et (b) des solutions de LiCl. Les lignes pointillées noires sur les graphes d'amplitude signalent la conductivité mesurée à la sonde de l'électrolyte. La ligne pointillée verte sur les graphes de phase montrent la limite de 1 mrad.

Il est intéressant de constater que même si les électrodes DE sont sur le passage du courant (Figure 4.6), la réponse en fréquence reste inférieure à 1 mrad. Que ce soit avec les électrodes sèches ou les électrodes gélifiées, les mesures sur électrolytes à différentes concentrations ne montrent pas de valeurs de phase supérieures à 1 mrad entre 1 mHz et 1 kHz.

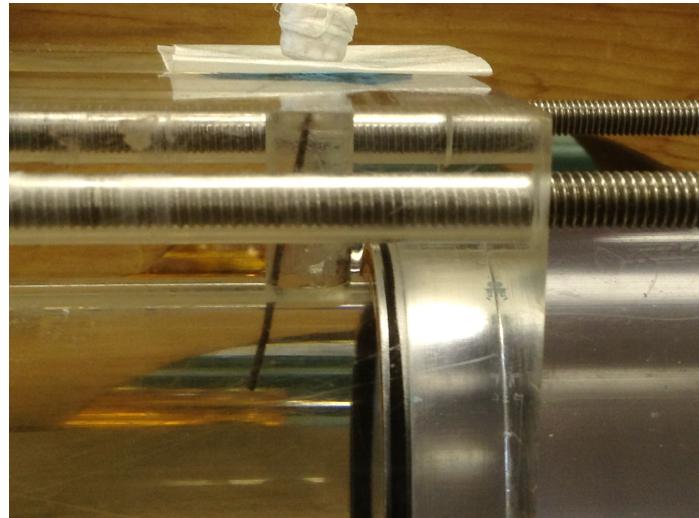


Figure 4.6 Électrode sèche dans le passage du courant

4.5 ARTICLE 1 : ELECTRICAL PROPERTIES OF AGAR GEL USED IN SPECTRAL INDUCED POLARIZATION MEASUREMENTS

4.5.1 Introduction à l'article

Le gel d'agar mérite une attention particulière compte tenu de l'information limitée disponible dans la littérature. La poudre d'agar est un composant gélifiant, extrait d'algues connues sous le nom d'agarophytes. Elle est utilisée dans la culture biologique, pour la fabrication de ponts salins ou en cuisine. Le gel d'agar est formé en portant un mélange de poudre et d'électrolyte à 90-95°C. La température élevée permet la dissolution de la poudre. Le mélange se solidifie en refroidissant à des températures inférieures à 30°C. L'agar est dosé en masse par volume d'électrolyte (on parle de *force de gel*). Plus la quantité de poudre est grande plus le gel sera solide. En cuisine, on utilise du 4 g/L, les ponts salins sont autour de 40 g/L (University of Lethbridge, 2000).

Dans notre contexte, l'agar présente deux caractéristiques intéressantes :

- C'est un conducteur électrique non polarisable sur la bande de fréquence considérée (de même que les électrolytes) ;
- Contrairement aux électrolytes, sa qualité de gel permet d'assurer un contact électrique sans contamination ou variation du degré de saturation de l'échantillon.

Le gel d'agar a été utilisé par Scott (2006) et Hördt et Milde (2012) pour étudier l'influence de la mobilité ionique sur la réponse PPS de grès calcaires. La mobilité ionique est un paramètre important dans la compréhension du phénomène de polarisation et l'utilisation du gel permet théoriquement de faire varier ce paramètre.

Peu de détails sont disponibles quant aux propriétés électriques de l'agar, sa stabilité dans le temps, sa conservation. Le travail le plus descriptif est probablement celui de Hördt et Milde (2012). Ils testent différentes préparations d'agar en faisant varier la force de gel et la salinité de l'électrolyte. L'agar est un bon conducteur électrique même lorsque le mélange est réalisé avec de l'eau déionisée et la conductivité du gel augmente avec la force de gel pour un même électrolyte. Même si la mobilité ionique décroît, la densité de charges semble augmenter.

La préparation du mélange et son refroidissement prennent un temps considérable. On souhaite s'assurer que l'agar peut être conservé pendant plusieurs jours dans la cellule en gardant les mêmes propriétés électriques. Dans notre montage, l'agar contribue à la mesure de potentiel. On s'est intéressé de près à son comportement électrique et à l'influence sur la mesure.

4.5.2 Article soumis au Journal of Applied Geophysics le 9 décembre 2015

Auteurs :

- Carole Kaouane : CEREMA Normandie Centre, Ecole Polytechnique de Montréal ;
- Michel Chouteau : École Polytechnique de Montréal ;
- Philippe Cote : IFSTTAR Nantes.

Keywords : Spectral Induced Polarization, agar gel, complex electrical conductivity, laboratory set-up, time-dependance, temperature-dependance.

Abstract

We have designed a sample holder for SIP measurements on unsaturated, unconsolidated soil samples. Because of the dimensions at stake and the need for a simple design, potential electrodes are located outside the sample, and agar gel is used as an electrical buffer between current and potential electrodes. Hence, the gel contributes to the measurements. We evaluate its electrical behavior with time and with temperature. We find the electrical conductivity to increase over time and to vary linearly with temperature. Since the gel is fairly conductive, the measured conductivity slightly overestimates the actual sample conductivity. We estimate a correction factor by numerical modelling. Measurements on soil samples suggest that agar gel may be used as buffer for SIP measurements on unsaturated soil samples. A good contact between the agar gel and the sample should be carefully secured.

Introduction

Polarization phenomena in unsaturated soils samples with no metal particles are characterized by slight variations with frequency of the complex conductivity. The value of the phase is expected to be as low as 3 mrad (Vanhala et Soininen, 1995). Nowadays equipments can reach an accuracy of ± 0.1 mrad (Zimmermann *et al.*, 2008). Those polarization phenomena are related to the interfacial properties of the material and therefore to intrinsic parameters as porosity and saturation. To produce accurate models we need to make sure of the reliability of our measurements and of the absence of parasitic frequency effects. Also, the degree of saturation should remain constant and a low contact impedance should be measured at the potential electrodes.

Spectral induced polarization (SIP) measurements consist in transmitting a current I through a material sample and measuring a voltage V over a wide frequency range (from a few mHz to tens of kHz usually). It provides the complex impedance Z , which can be related to the complex conductivity (or its inverse the complex resistivity) through a geometrical factor K . K only depends on the respective position and shape of the electrodes and on the geometry of the sample holder. The collected data consist in the amplitude and the phase or the real part and the imaginary part of the measured complex conductivity with frequency.

Complex conductivity is sensitive to many parameters and various experiments have been carried out in the laboratory to evaluate their respective contributions : salinity (Weller et Slater, 2012) , saturation (Binley *et al.*, 2005; Ulrich et Slater, 2004; Schmutz *et al.*, 2010), temperature (Kruschwitz *et al.*, 2010; Zisser *et al.*, 2010a), electrolyte composition ?. Sample holders are diverse and adapted to each particular experiment, particularly to the material under investigation. The most common geometry is cylindrical, with directly coupled current electrodes (plates or wire spirals), located at each end of the cylinder. Potential electrodes are set between the current electrodes (Wenner-type of configuration). This configuration allows a uniform current density within the sample and assesses mainly the electrical properties of the sample between the potential electrodes. We will focus only on this configuration. Other types of experiment are performed in tanks (Titov *et al.*, 2002; Schmutz *et al.*, 2010) or using columns (Vaudelot *et al.*, 2011).

To avoid parasitic effects, potential electrodes are located far enough from current electrodes (Vanhala et Soininen, 1995; Zimmermann *et al.*, 2008; Kemna *et al.*, 2012) and are installed outside of the current flow (Kemna *et al.*, 2012). Electrical contact between electrodes and the sample is then ensured electrolytically. For saturated samples, it is simply done through the saturating electrolyte. In the case of unsaturated samples, one can directly set the electrodes in contact with the sample (Ulrich et Slater, 2004; Jougnot *et al.*, 2010) or use a gel to ensure the contact and allow the necessary separation of the current electrodes with the potential electrodes (Taylor et Barker, 2002; Binley *et al.*, 2005). The set-up should prevent any change in the saturation state of the sample as well as no ionic contamination. Gels are basically electrolytes with a gelling agent. Agar gel has been used in few studies (Taylor et Barker, 2002; Binley *et al.*, 2005; Hördt et Milde, 2012). It is non-polarizable over the SIP frequency range. However its electrical behavior is poorly known. Hördt et Milde (2012) found that the conductivity of the agar gel was higher than the conductivity of the electrolyte used to make the gel. This means that somehow the agar releases ions or grows a conductive matrix during the gelling process. We consider the use of agar gel in our experiment. Our objective is to develop a sample holder for batch measurements on unconsolidated unsaturated samples. Since the agar gel preparation takes some time, one mix should be of use for the whole batch of sample measurements. For practical purpose, the electrical behavior of agar gel with time and temperature needs to be evaluated in order to allow a proper comparison of the complex conductivity between samples.

Agar gel

Agar gel is a good non-polarizable conductor within the SIP frequency range (Taylor et Barker, 2002). It is mostly used for salt bridge in electrochemistry or bacteriological growth in biochemistry. Its electrical properties are poorly known. In our sample holder potential electrodes are located outside the sample ; hence a thin slice of gel contributes to the electric potential measurements on each side of the sample. Because we aim to carry batch measurements over few days, we have to make sure that the conductivity is stable in time. Agar powder is extracted from various species of red seaweed, e.g. agarophytes algae Taylor et Barker (2002). It consists in two major components : agarose and agarpectine. Agarose is the gelling agent. The preparation of agar gel consists in heating the mix of electrolyte and agar powder up to 90-95°C. Agar powder become soluble in water for temperature higher than 90°C. The gel forms when cooling down under 30°C. Generation of bubbles is almost impossible to avoid. However if the container in which the agar is mixed is covered and the mix is cooled down while stirring, the size and amount of bubbles should be very limited in the resulting gel. We think that the recipe for making agar usable in electrical measurements should be documented. The resulting agar gel is a complex polysaccharide mix. Its exact composition differs depending of the original algae (Boscus, 2005). The matrix is honeycomb-shaped (Boscus, 2005). The agar gel strength is expressed in percentage of total weight (%wt) (Hördt et Milde, 2012). For use as electrical buffer, we need a firm gel. Taylor et Barker (2002) and Binley *et al.* (2005) use 4 g per 100 mL of electrolyte (4 %wt.). One advantage of agar powder is that it can be found in groceries. Taylor et Barker (2002), Binley *et al.* (2005) and Hördt et Milde (2012) specifically used non-nutrient agar. Non-nutrient agar is not very suitable for growing bacteria. However bacteria and microorganisms eat the agar matrix itself and even non-nutrient agar can be used for this kind of cultures. To quickly compare the electrical behavior of nutrient and non-nutrient agar, we made two 50 cm-long cylindrical samples with 4 %wt agar and 15 mS/m KCl solution. Using an ohmmeter we measured the resistance between two electrodes while we increase the distance between both. We did not find a strong difference (Figure 4.7). Some of the agar mix was left for more than 3 weeks in the sample holder at room temperature ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) and we never observed any appearance of bacteriological culture. Since the agar is only used as an electrical buffer in our case, we assume that commonly available grocery agar powder is acceptable.

Measurements on agar

Sample holder Our objective is to carry out SIP measurements on soils samples, compacted in PVC cylindrical moulds (10 cm-long, 5 cm-diameter). The sample is inserted in

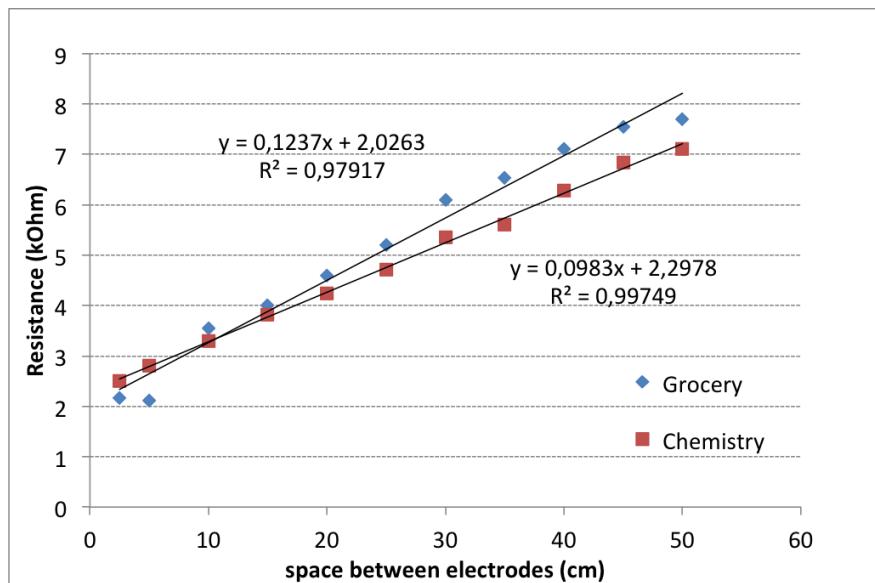


Figure 4.7 Comparison of the resistance for the grocery agar and the chemical agar. We plot the linear regression with $R^2 = 0.98$ and 0.99 respectively for grocery agar and chemistry agar. Measurements are done with an ohmmeter. The chemical agar used is Noble Agar from Sigma Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/>)

the sample holder between two cylindrical chambers filled with agar gel. Inspired by the sample holder used by Binley *et al.* (2005), samples can be quickly implemented in the cell and removed easily. Current electrodes are stainless steel plates and potential electrodes are custom-made Ag-AgCl electrodes. Figure 4.8 provides details on the cell design and dimensions. The custom-made Ag-AgCl electrodes consist in a silver wire coated with silver chloride and in contact with saturated potassium chloride solution. To prevent electrolytic leakage we gellify the KCl solution with agar-agar. AgCl coating was obtained by dipping the silver wire in a bleaching solution overnight. These electrodes are low cost and show a very stable low electrode potential. We ensured that the electrical potential developed between the electrodes during the measurement by transmitting current is much higher than the electrode potentials. For few measurements, we also used a simple silver wire coated with silver chloride, directly pushed into the agar chamber.

Prior to experimentation on soil samples, (1) we evaluate the geometrical factor K , (2) we ensure that the measurement cell does not introduce any parasitic phase phenomena. This was done with measurements on KCl and LiCl solutions at different concentrations. We evaluated $K = 0.01566$ m. The phase is less than 1 mrad between 1 mHz and 100 Hz. Numerical modeling with COMSOL Multiphysics gave $K = 0.0149$ (assuming point electrodes with no surface impedance). Zimmermann *et al.* (2008) states that the distance between current and potential electrodes should be twice the width of the sample holder. We do not hold this

experimentally determined rule. Our sample holder did not show any polarization effects over the SIP frequency range either for the Ag-AgCl-gel electrodes (later called GE standing for gel electrodes) or for the coated silver wire (later called DE or dry electrodes)

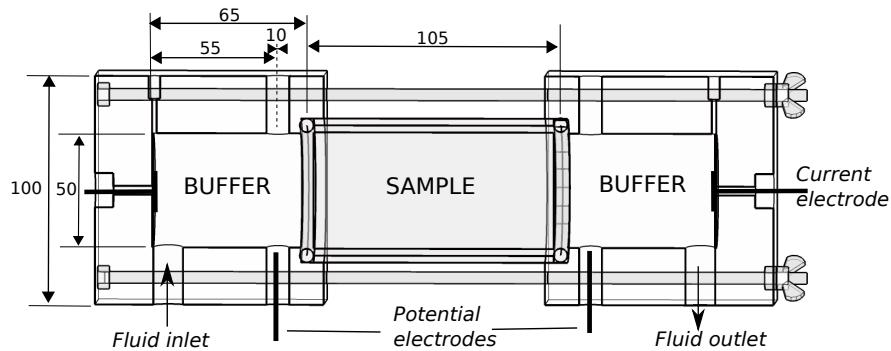


Figure 4.8 Sketch of the sample holder showing the buffer chambers and the sample. Dimensions are in mm.

SIP measurements Measurements are performed with a SIP Fuchs III⁷ over the frequency range 1.43 mHz – 20 kHz. Agar mixtures were prepared and poured into the sample holder chambers and into the PVC mould used for the soil sample. In this way the soil sample is replaced with an agar sample. Attention was given to obtain flat agar surfaces. We checked the homogeneity of the gel in the chambers with a water content oven determination at 60°C to avoid disturbing the agar internal structure. Conductivity measurements started the next day. When unused, the sample holder was stored in air-tight plastic bags at room temperature. On the first two days, it was common to observe water sweating from the gel when we were inserting the electrodes. While agar samples A1, A2 and A4 are made with grocery agar, A6 is made with a bacteriological agar, agar No. 1 from OXOID microbiology products (www.oxoid.com). In this study we present the results for four of the six mixtures we tested. A1 : 27.7 mS/m (tap water), A2 : 17.7 mS/m (KCl solution) A4 : 27.5 mS/m (tap water), A6 : 18 mS/m (KCl solution). Each gel is 4 %wt. The agar gel observation was not the main interest of its use here, which explains the non-uniform distribution of data over time. Some mixtures have been also used for measurements on samples. Complex conductivity measurements are converted into amplitude and phase data. Figure 4.9 displays the evolution of the complex conductivity measurements for A2 and A6 in time. Despite the use of different agar powders the electrical behavior is very similar. In Figure 4.10a, we plot the measured conductivity at different times for a frequency of 1Hz. We select data at 1Hz because the estimate is representative of the frequency range.

7. www.radic-research.de

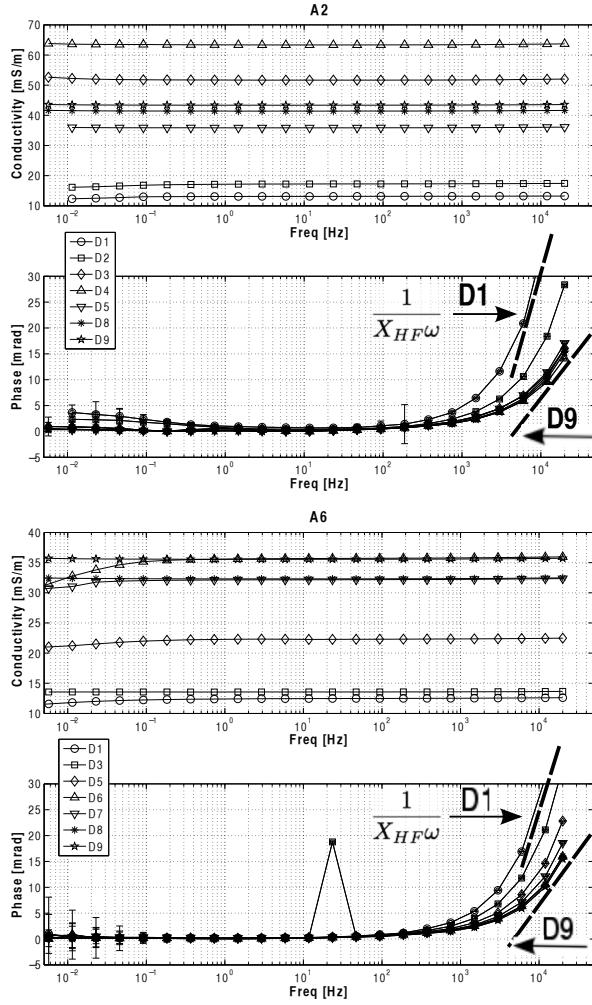


Figure 4.9 Complex conductivity measurements observed for samples A2 and A6 with time after setting. D1 to D9 are day numbers with D1 being the first day after gel preparation.

The high frequency effect is closely linked to the stray capacitances of the system and to the EM coupling effect. Its tangent can be assimilate to $\frac{1}{X\omega}$ (Breede *et al.*, 2012). Assuming the system at high frequency acts like a resistor and a capacitor in series (R , C_{HF}) then $\varphi_{HF} \approx \frac{1}{\omega RC_{HF}}$. We estimate $C_{HF} = K\sigma X_{HF}$ (Figure 4.10b). Since C_{HF} depends essentially on geometry and electrical permittivity, we assume the change in conductivity does not affect the permittivity of the gel. The results are very similar when including the other agar mixtures in the dataset presented by Kaouane *et al.* (2014). While experimenting with A1 and A6, the sample holder was never opened. Few measurements on soils have been made with A2 and A4. Between measurements, the agar sample was stored in a plastic bag, and inserted back in the sample holder right after soils samples were removed. It allowed us to evaluate the evolution of the gel. Despite that difference of use, the mixtures with a similar electrolyte show the same trend. A2 and A6 showed similar conductivity evolution. A2 showed a phase

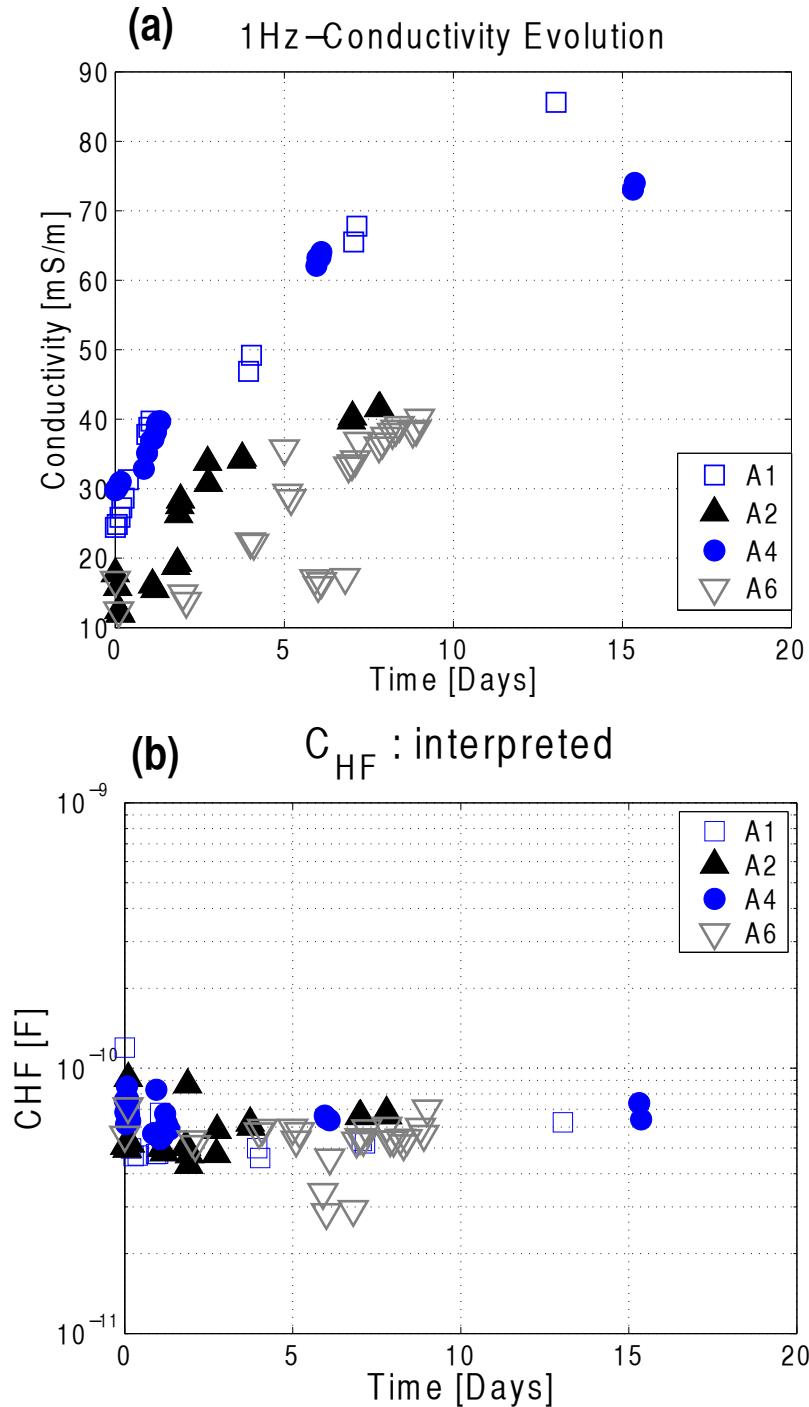


Figure 4.10 Electrical behavior of the different mixtures with time a) evolution of conductivity amplitude data at 1 Hz (b) interpreted capacitor related to the HF effect. While the conductivity increases, CHF is stable in time

higher than 1 mrad for frequencies below 0.1 mHz in the first days, not displayed by the other mixtures. We expected the phase to decrease while the conductivity amplitude increases. If the sample holder is not opened between measurements, then moisture is kept constant. We

measured a 1.5% weight variation over 10 days of monitoring with the A6 mix.

Estimation of conductivity We also tried to measure the conductivity of the gel with a conductivity probe YSI Pro30 (www.yси.com). This kind of probe is usually developed for electrolytes and very common in a science lab. We let the gel cool around the probe making sure no air bubbles were stuck in the vicinity of the anode and the cathode (Figure 4.11). The conductivity values provided by the probe are not similar to the SIP measurements. Because the probe works with DC, we expect the free ions in the gel to polarize on the probe electrodes. Values obtain with the sample holder and the conductivity probes are different.

Tableau 4.1 Mixtures of agar. The conductivities are all in mS/m. Reported conductivities are all measured the first day after making the mixtures. Since A6 and M3 have the same composition and the obtained values with the conductivity probe are similar (± 1 mS/m) we only report results for A6.

	agar type	electrolyte	electrolyte conductivity (mS/m)	probe conductivity (mS/m)	1 Hz (mS/m)	value
M1	grocery	deionized water	0.5	50	—	
M2	OXOID	deionized water	0.5	60	—	
A6	OXOID	KCl	18	75	10	
A2	grocery	KCl	17.5	31	10	
A4	grocery	tap water	27.9	34	30	
A1	grocery	tap water	27.7	—	25	

Using the probe, we did a quick assessment of the electrical behavior of agar gel with temperature. For the purpose of this experiment, gel was cooled around a conductivity probe and a thermometer. After it became rigid and cooled to room temperature, we slowly heated up to 50°C in about 2 hours. The temperature dependent conductivity is monitored during the heating process and when the gel returns to room temperature. The beaker containing the agar mixture was heated up and cooled by putting it in a container filled with water that was heated or left to cool down. Three mixtures were investigated. M1 and M2 are based on deionized water and differ by the type of agar powder. M3 is made with a KCl solution at 18 mS/m to compare with A6 mix. Variation of temperature seems to be a reversible process from an electrical point of view. The conductivity value seems to be very linear with temperature and slopes are identical between mixtures (Figure 4.12). Although the conductivity measured by the probe does not match with the SIP-measured conductivity, it provides us information on the behavior of agar gel conductivity when subject to temperature changes. It is possible that the change of temperature only influences the pore water and not the agar structure.

Influence on the measurements We measured an increase in agar electrical conductivity in time and a slight change in the phase. We modeled the influence of this variation of conductivity amplitude on the measurement. If the electrodes are located on the sample,

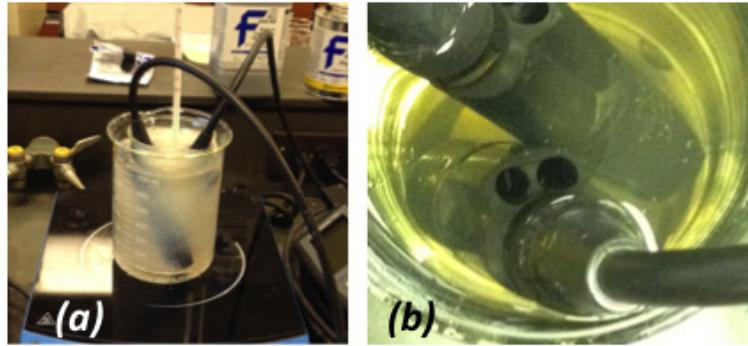


Figure 4.11 Temperature and agar mixture : (a) set-up during the heating process ; (b) cooling of agar around the conductivity probes

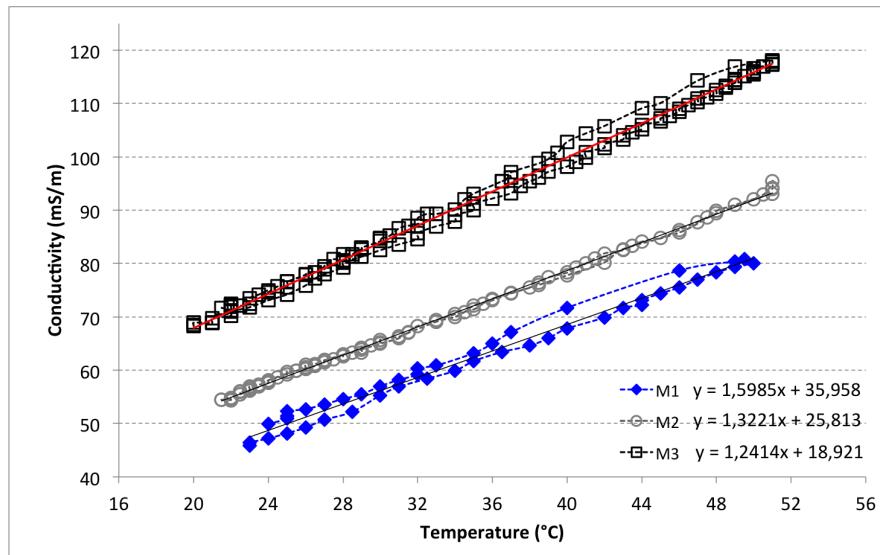


Figure 4.12 Conductivity vs temperature, measured with the YSI Probe for M1, M2 and M3. We fit a linear regression for each mixture with $R^2 = 0.994$, 0.998 and 0.99 respectively for M1, M2 and M3

the effect is minimized. Because of the dimensions at stake and the need for simple design, potential electrodes are located outside the sample, hence the gel contributes to the measurements. Since the gel is fairly conductive, we expect to overestimate the sample conductivity. We evaluated the contribution of the gel in the conductivity measurements in a simple modeling with Comsol Multiphysics. Two samples of respective conductivity 2 mS/m and 0.2 mS/m are located between chambers of agar gel. The conductivity of the gel varies between 10 mS/m and 100 mS/m. We simulate the location of electrode on the agar chamber and on the sample as shown on figure 4.13(a). Figure 4.13(b) reports the ratio of the estimated conductivity of the sample over the true conductivity of the sample. With a resistive sample, the measured conductivity amplitude is systematically 125 % of the true conductivity when the electrodes are located in the agar chambers, for any agar conductivity.

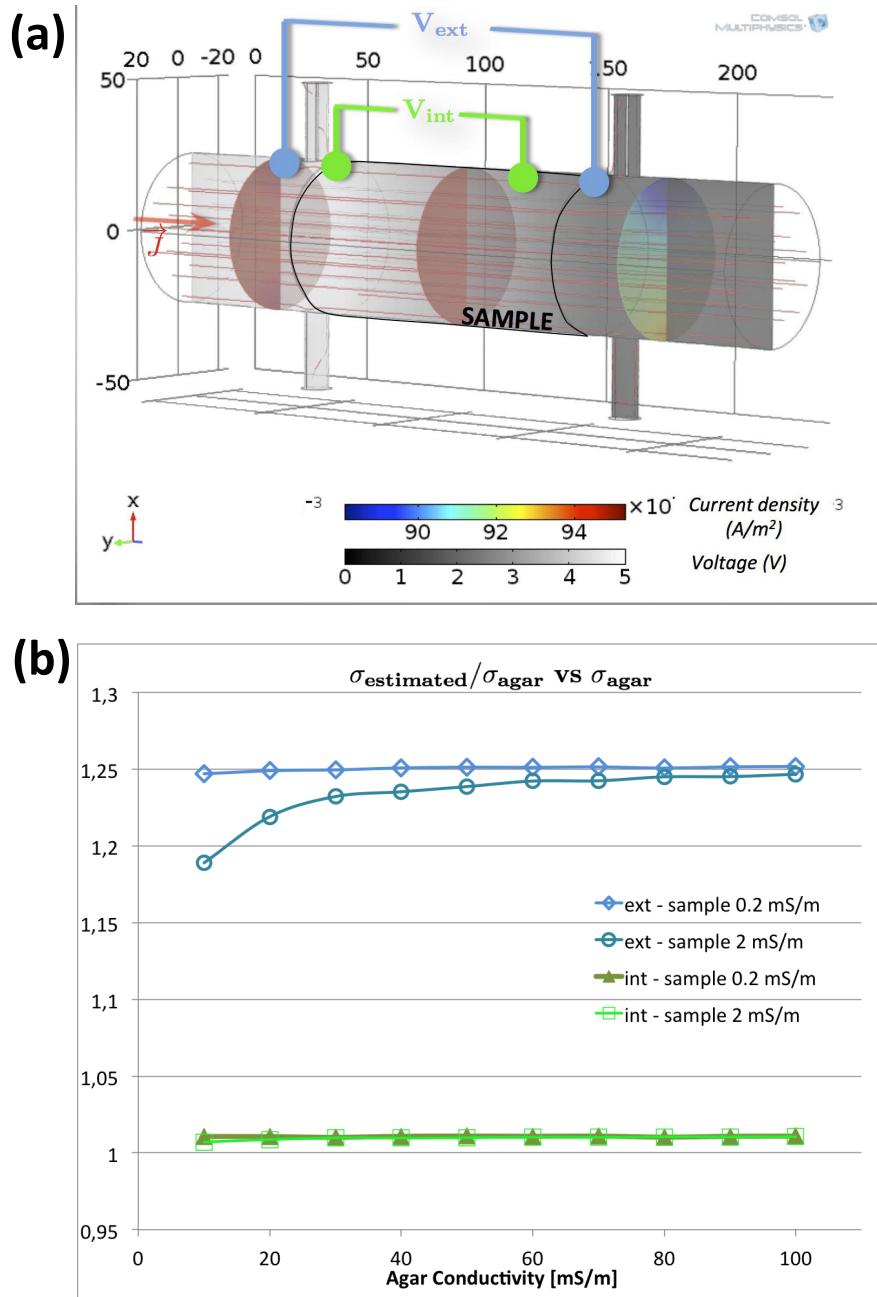


Figure 4.13 Ratio of modelled sample conductivity over true sample conductivity versus agar conductivity according to position of electrodes and two different sample conductivities (0.2 and 2.0 mS/m).

Electrodes When we did measurements on A6, we also used dry electrodes (DE) that are made with a simple silver wire coated with silver chloride. Approximately 2 cm were inserted into the agar and on the current flow. We were concerned by ionic contamination from the gel electrodes (GE) and we wanted to assess their impact. We did not see any spurious effect on the phase due to the use of DE (Figure 4.14). If we are only looking at the low frequency

value (1 mHz), GE and DE yield very similar results. The slight differences are probably due to the use of the same geometrical factor K for GE and DE. While it is not quite the same, it should be very close. On few measurements, we could see a slope in the conductivity amplitude between 0.1 Hz and 1 mHz (plots DE-D1 and GE-D6). Measurements between 20 kHz and 0.1 Hz approximately took 10 minutes while it takes 1h30 to measure between 0.1 Hz and 1 mHz (we used the defaults setting of frequency sampling for the SIP Fuchs III). We guess this slope might represent an electrochemical reaction happening at the electrode. Apparently this reaction can happen as well with DE and GE.

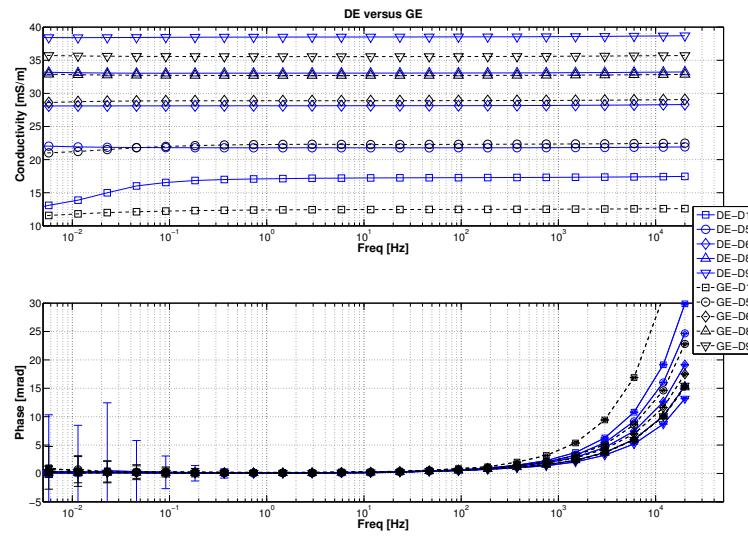


Figure 4.14 Complex conductivity measured using GE and DE electrodes on mixture A6. D1 to D9 are day numbers.

Test with soil sample

Presentation Two simple tests are presented hereby. The first one aims to investigate the quality of the contact between the agar gel and the sample. It consists in carrying out measurements with the sample holder in the horizontal position and then in the vertical position. The sample holder is then set back in the horizontal position. We did one measurement per day over a 6-day period. The second test is meant to measure change in electrical properties with temperature. We placed the sample holder in a refrigerator overnight. Then we monitored the complex conductivity while the sample holder was going back to room temperature. Soil sample is 99% silica sand (Temisca) mixed with tap water (conductivity 27.7 mS/m) to give a 4% gravimetric water content mixture. It was manually compacted according to the geotechnical standards (MTQ, 2009). Knowing the volume of the mould we estimated

porosity and saturation of the sample, respectively 0.42 and 0.15. Both experiments were done with the same sample. The sample holder was not opened during the duration of the experiments (one week). The agar mixture used for this test was 4 % agar gel made with deionized water. Its 1Hz conductivity measured on the first day was 10 mS/m.

Observations

SIP measurements for the horizontal-vertical test are shown Figure 4.15. Except for the first day (H1 and V1 plots), the observed data seem to stabilize around the same values. The horizontal measurements show somewhat higher conductivities and lower phases than the vertical ones. When we plot the respective average of horizontal and vertical measurements (excluding the first ones), we can clearly observe this slight difference (Figure 4.15 b). We think that is related to a poor contact with agar between the top of the sample and the upper agar buffer when the sample holder is placed vertically. One other explanation could be a reorganization of free water within the sample. Since the sample is unsaturated and it stays in vertical position no more than one hour, we don't think this is likely to occur.

The sample holder is not equipped with an internal temperature probe. We monitor the temperature with a Mini TempTestr Infrared Thermometer from Oakton (www.4oakton.com) during the second experiment. Hence the reported temperature is a surface temperature of the sample holder. We can fit a linear law to the conductivity data measured at 1Hz : $\sigma(T) = \sigma(T_0)(1 + \alpha(T - T_0))$. Here we find alpha=0.3. Reported values for soils in the published literature generally range 0.02 to 0.025 $^{\circ}\text{C}^{-1}$, eventually lower when the temperature is below 20 $^{\circ}\text{C}$ (see Zisser *et al.* (2010a) and reference therein). Because we only estimate the external surface temperature, this value of 0.3 is not representative. What matters in the results shown in Figure 4.16, is that a linear law can be fitted to explain the temperature behavior of the combination agar+sample. We weighted the sample holder during the time of the experiment and we didn't notice any major mass changes (0.2 % relative mass variation over 2 weeks). When we checked the sample gravimetric water content after removing it from the sample holder, it was 6 % compared to 4 % when the experiment started. One explanation is that the agar gel could have somehow released water during the experiment.

Discussion and conclusion

One of the most obvious and important results of this study is that the conductivity of the gel is much higher than the conductivity of the electrolyte used for its making. This is consistent with few measurements we could find in literature. Hördt et Milde (2012) report conductivities of agar mix with NaCl solution with different gel strength. With a 80 ppm NaCl solution, Hördt et Milde (2012) report conductivities of 0.04, 0.05, 0.09 and 0.135 S/m for respective

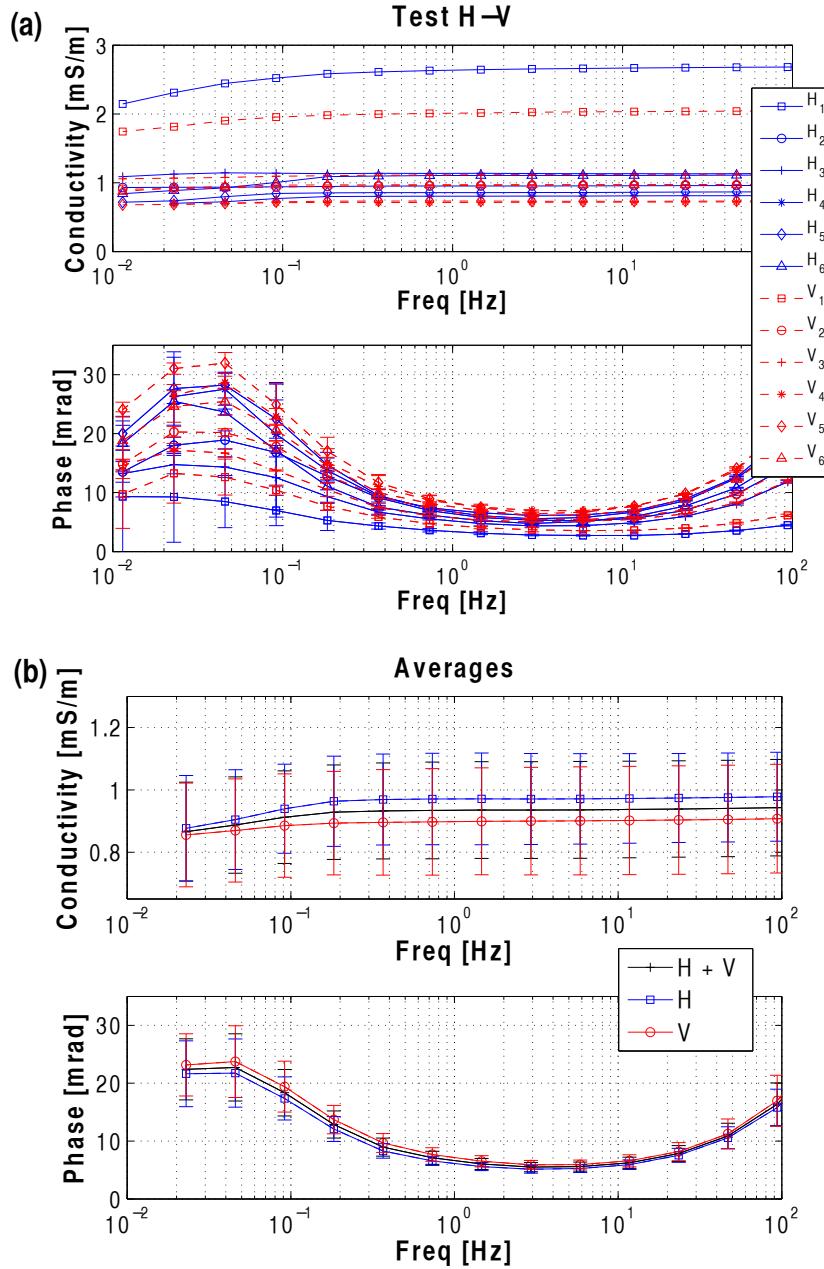


Figure 4.15 Horizontal-vertical test with the sample holder : a) all measurements are plotted individually ; b) averages between H2-H6 and V2-V6.

gel strength 0 %, 1 %, 2 % and 4 %. Boscus (2005) measured 74.3 mS/m for demineralized water (0.5 mS/m) and 7 % wt. agar. Contrary to Hördt et Milde (2012), we did not have enough data to propose a relationship between the conductivity of the solution and the gel conductivity (their Fig. 3). We do not exclude the possibility that this increase in conductivity is due to microbiological activity, but we did not perform any complementary test to support this assumption. The agar forms a continuous conductive matrix with high water content.

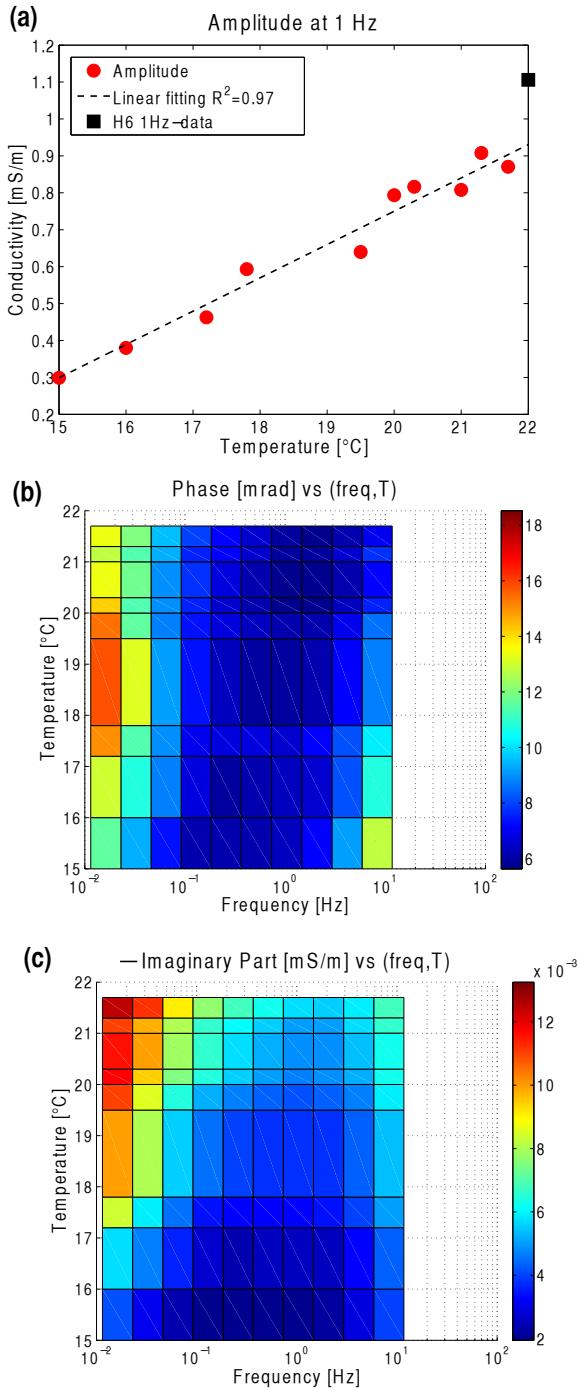


Figure 4.16 Test in temperature. a) Fitting the 1Hz conductivity versus temperature. A conductivity temperature-dependant coefficient $\alpha=0.3$ is found; b) plot of the phase versus frequency and temperature; c) plot of the imaginary part versus frequency and temperature

That is also why it does not polarized at those frequencies despite its high specific surface area. Since agar is non-polarizable, we suppose in first place that it contributes only to the

real part of the complex conductivity. Since agar gel is fairly conductive, there will be a strong attenuation on the phase : $\tan \varphi = \frac{\sigma''}{\sigma' + \sigma_{agar}}$. That should explain why we could observe similar results as the ones obtained by modelling in Bairlein *et al.* (2014a) on the imaginary part but not on the phase (Figure 4.16) Under this assumption, it would be possible to correct the phase information knowing the electrical behavior of agar. Also, we might want to observe only the imaginary part to provide information free of the agar influence. We think that the process for making the agar gel itself is complex and it probably influences the conductivity measurement. We suggest to carefully document the agar gel fabrication, since it probably influences the properties of the gel. We also suspected a contamination of the sample by the gel; it should be further investigated. The sample was left more than one week in the sample holder and submitted to various changes in temperature. That might have triggered some processes while a short time in contact with agar gel could be without consequences on the sample. The horizontal-vertical test results raise some suspicion about the quality of the contact between the agar gel and the sample. It is possible that the agar conductivity is related to the compression state of the agar. To ensure a constant pressure and a proper contact, a dynamic screw should be added to the sample holder. The influence of pressure on the measurements should be evaluated. Too much pressure could trigger sweetening of the agar. Our few tests seem to show that agar has a reversible behavior with temperature. By adding a temperature sensor within the sample holder body, we will be able to describe properly the temperature dependence of agar gel and evaluate its influence on the measurements with soil samples. SIP measurements on unsaturated, unconsolidated sample require careful consideration to make sure the measurements reflect the properties of the sample and not of the measuring system including the sample holder. Considering the selected configuration, for each measurement we overestimate amplitude of the sample conductivity by approximately 25% especially if the sample is very resistive compared to the gel conductivity. It should be the case for most unsaturated unconsolidated samples with no metal particles and if we consider the use of tap water as electrolyte for the gel. The agar gel shows no phase response from 10^{-3} Hz up to 10^3 Hz and impacts only the real part of the conductivity. If needed, a correction factor can be estimated by numerical modelling. Interfacial properties of the material are characterized with either the observation of the imaginary part or the observation of the phase. Because the agar gel will contribute to real part, and therefore smooth the phase variations, we recommend the observation of the imaginary part.

We provide new information regarding the electrical properties of agar gel and their impact on the measurements. Our study focuses on practical considerations on the use of agar gel as an electrical buffer. More thorough electrical characterization would be needed for other uses of this material.

Acknowledgements

This project is carried out under the research project ECODEM (IFSTARR, France). The authors thank Manon Leduc of the Analytic Geochemistry Laboratory in Polytechnique Montreal and Genevieve Fruhauf of the Geotechnical laboratory for their help and advises.

4.5.3 Principales conclusions de l'article

On a observé plusieurs caractéristiques du gel d'agar :

- L'évolution de son comportement électrique avec le temps ;
- La linéarité de la conductivité avec la température ;
- La contribution du gel à la mesure induit une surestimation de l'amplitude de la conductivité de l'échantillon de 25%.

L'annexe E.13.3 fournit les détails des expériences menées sur l'agar (en français).

4.6 Premiers tests sur échantillons

Dans un premier temps, on souhaite évaluer l'aspect pratique de la PPS, la répétabilité et la reproductibilité du protocole. Les mesures ont été réalisées avec du sable de silice de Temisca compacté manuellement avec différentes teneurs en eau à l'École Polytechnique de Montréal. Il est préconisé d'attendre l'établissement d'un équilibre électrochimique entre la mise en place des échantillons et le début des mesures utilisables. Cependant les durées reportées dans la littérature sont très grandes, de quelques jours à quelques semaines (Breede *et al.*, 2011; Ulrich et Slater, 2004; Slater et Lesmes, 2002b). On souhaiterait appréhender les durées nécessaires pour l'expérimentation.

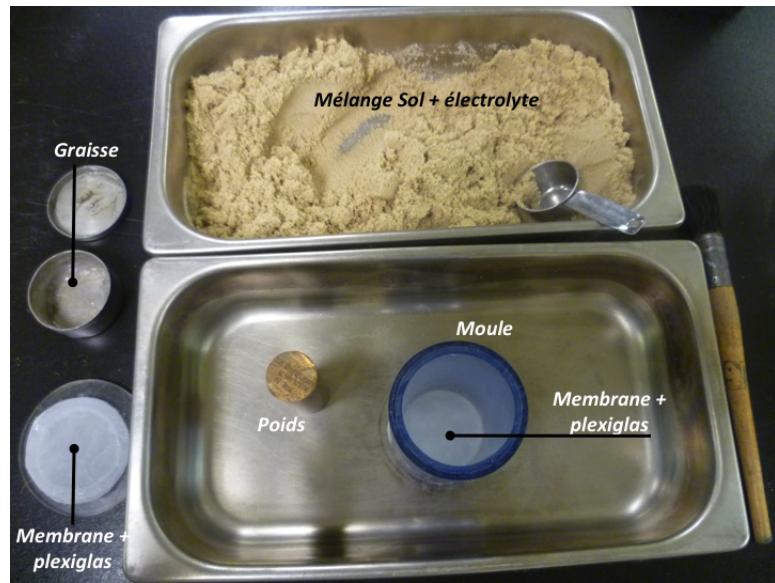
Dans ces premiers essais, une bonne répétabilité de la mesure a pu être obtenue. On distingue 4 sous-séries de mesures dans cette phase d'essai :

- Premiers échantillons : tests sur billes de verres et sables. Les résistances de contact lors de ces mesures sont très grandes. On décide de faire nos tests uniquement avec du sable et de l'eau du robinet.
- W4-S3 : tests horizontal-vertical. Pendant une semaine, une mesure en mode vertical et une mesure en mode horizontal sont réalisées une fois par jour. On met en évidence un possible défaut de contact entre l'agar et l'échantillon.
- W4-S3 : tests de température. Le même échantillon étudié pendant une semaine est ensuite mis au frigo pendant une nuit et des mesures sont effectuées pendant son retour à température pièce. On souhaite estimer comment l'ensemble agar et échantillon reflètent cette variation en température. On obtient des résultats similaires à des

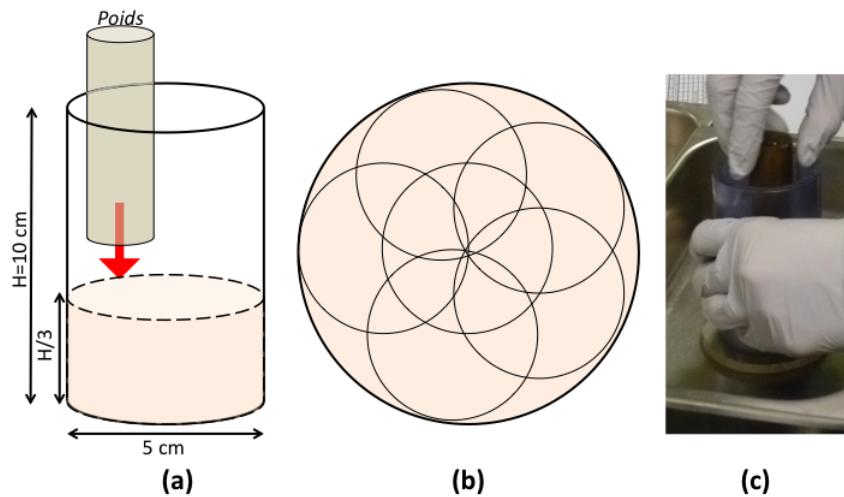
modélisations présentes dans la littérature.

- Tests de conditionnement : on souhaite évaluer s'il existe un temps minimal de mise en place de l'échantillon et d'insertion dans la cellule de mesure pour obtenir une répétabilité de la mesure.

Dans cette partie, on présente succinctement les principaux résultats de ces expériences. Ces derniers sont détaillés en annexe F.



(1) Présentation du plan de travail pour la mise en place de l'échantillon



(2) Compactage de l'échantillon. (a) dimensions (b) schéma plaçant les différents coups (c) manipulation en phase de compactage

Figure 4.17 Présentation du matériel et de la procédure de compactage du milieu dans les éprouvettes. Le plan de travail est organisé tel que montré en (1) puis l'échantillon est compacté en 3 couches (2.a) avec 25 coups à chaque couche répartis sur la circonférence et au centre (2.b). À chaque coup, le pilon doit par la seule force de gravité tomber librement d'une hauteur d'environ 5 mm de la surface du granulat. Il faut réajuster la hauteur de chute (5 mm) par rapport au nouveau niveau de surface obtenu après chaque coup, tout en veillant à distribuer uniformément les 25 coups sur toute la surface du matériau.

4.6.1 Préparation des échantillons

Les particules solides (billes de verre ou sable de silice) sont mélangées avec de l'eau pour obtenir une teneur en eau massique voulue. Un échantillon du mélange est prélevé pour validation de la teneur en eau massique obtenue selon la norme NF P 92-049 (mesure à l'étuve). La fabrication des éprouvettes se fait selon une reproduction à petite échelle du compactage des sols, extrait de la norme LC 21-065 (MTQ,2009) schématisée figure 4.17. L'échantillon est placé entre deux membranes avant la mise en place dans la cellule de mesure. Les membranes sont graissées sur les bords pour adhérer avec le cylindre en plexiglas et assurer l'étanchéité dans la cellule. L'ensemble du matériel est présenté figure 4.17. On évalue la masse totale de mélange dans l'éprouvette en pesant l'ensemble plein et à vide (Figure 4.18).

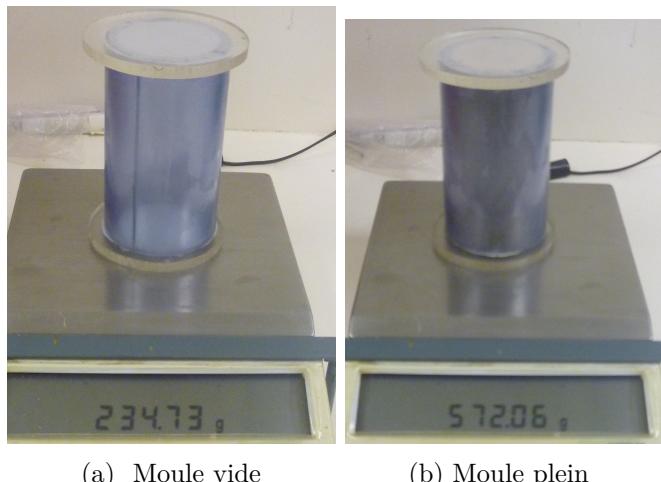


Figure 4.18 Pesée du moule avant et après la mise en place de l'échantillon. Les plaques de plexiglas, le cylindre et les membranes sont pesées (a) avant de compacter l'échantillon dans le cylindre et (b) après le compactage dans le cylindre. Ceci permet de définir la masse mise en place dans le cylindre.

À la fin des mesures, on réalise une validation de la teneur en eau massique dans l'éprouvette en récupérant le contenu. Le volume du moule (du cylindre en PVC, de l'éprouvette) est calculé après relevé des dimensions au pied à coulisse. Connaissant ce volume et la masse de mélange mis en place, on peut déduire la densité humide de l'éprouvette :

$$\gamma = \frac{m}{V_{moule}}$$

La densité sèche est évaluée à partir de la teneur en eau massique mesurée à la fin des mesures.

$$\gamma_d = \frac{\gamma}{1+w}$$

La porosité ϕ et la saturation s_w sont estimées en fixant la densité des particules solides ($\gamma_s = 2.5$ pour les billes de verre, $\gamma_s = 2.65$ pour le sable de silice) :

$$\phi = 1 - \frac{\gamma_d}{\gamma_s}$$

$$s = \frac{\gamma_d w}{\phi}$$

Le sable de Temisca possède une granulométrie de diamètre moyen $d_{50}=300$ μm , plutôt uniforme avec $C_u=1.6$. Si pic de phase il y a, il devrait se produire à une fréquence de relaxation autour de 40 mHz (considérant un coefficient de diffusion $D_i = 10^{-9}$ m^2/s).

4.6.2 Mesures

Les mesures sont réalisées avec le SIP-Fuchs III soit entre 10 mHz et 20 kHz, soit entre 1 mHz et 20 kHz, avec trois fréquences par décade.

Les mesures sont toutes réalisées avec les électrodes GE et à température du laboratoire sauf si précisé.

4.6.3 Echantillon W4-S3 : variations de position et de température

Pour cet échantillon, deux phases de mesures ont été réalisées sur deux semaines :

- Variation de position : Une fois par jour pendant cinq jours, on prend successivement une mesure avec la cellule horizontale et une mesure avec la cellule en position verticale. La cellule est alors remise en position horizontale jusqu'au jour suivant.
- Variation en température : La cellule est mise dans un frigo puis des mesures de 20 kHz à 11 mHz sont prises à répétition au cours du retour à la température ambiante du laboratoire. Ce test sert à estimer l'influence de la température notre dispositif.

Les mesures avec cet échantillon sont celles exploitées dans l'article sur la contribution de l'agar. Pour la première phase, les mesures en mode horizontal montre des valeurs de conductivité plus importantes que les mesures en mode vertical (Figure 9 de l'article). Le contact avec le gel d'agar est sûrement à parfaire.

Les résultats pour la montée en température (entre 15 et 20 °C) sont exposés à la figure 10 de l'article. Malgré une faible résolution en fréquence et en température, on observe un décalage du pic de phase vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Les résultats

obtenus sont très semblables à la modélisation de Bairlein *et al.* (2014a)

4.6.4 Tests de conditionnement

D'après les tests précédents, une certaine répétabilité des mesures semble atteignable sur une semaine tant que la configuration ne change pas. Les mesures en amplitude semblent même retrouver leur valeur après un retour à température ambiante du laboratoire suite à la mise au réfrigérateur. Ceci n'est pas le cas pour les valeurs de la partie imaginaire (et de la phase). L'évolution des premières mesures après la mise en place de l'échantillon dans la cellule peut être interprétée par une mise à l'équilibre électrochimique dans l'échantillon ou par la mise à l'équilibre (ou une modification du contact) entre l'échantillon et l'agar. Les tests ci-après, appelés "tests de conditionnement", consistent à préparer l'échantillon (compactage dans l'éprouvette) puis à le conserver pendant un certain temps à température ambiante du laboratoire avant de le mettre en place dans la cellule. L'échantillon est conservé dans du film étirable tel que montré à la figure 4.19. Puis les mesures sont faites à partir de la mise en place sur une journée de mesure. Les temps de mise en place dans la cellule varient.



Figure 4.19 Conditionnement de sol dans le laboratoire où auront lieu les mesures.

Neuf échantillons ont été préparés dans cette partie. Pour évaluer la reproductibilité liée à la mise en place de l'échantillon (porosité et saturation), on vise soit une mise en place avec $w = 4\%$, soit avec $w = 8\%$, de chaque côté de l'OP déterminé pour le sable de Temisca. Comme on obtient rarement une convergence des mesures dans le temps, ces données pré-

sentent peu d'intérêt au niveau phénoménologique. On résume ici les principales leçons de cette expérimentation. L'ensemble des données disponibles est présenté en annexe F.

Pour la majorité des mesures, la phase montre un pic en fréquence situé entre 10 mHz et 100 mHz, ce qui est en accord avec la prédiction de 40 mHz (pour $D_i = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Si on exclut l'échantillon W4-S3 présenté précédemment et mis en référence sur la figure 4.20, les échantillons à 4% de teneur en eau massique ont une phase entre 3 et 5 mrad. En comparaison, toutes les mesures avec les échantillons à 8% (Figure 4.21) ont un pic de phase d'une amplitude supérieure à 5 mrad.

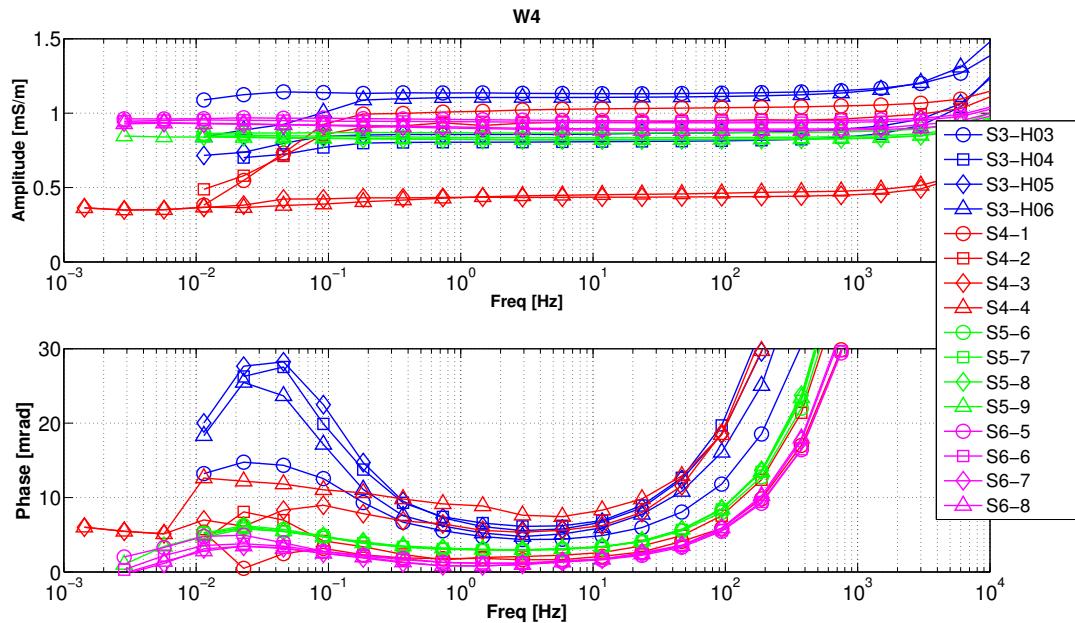


Figure 4.20 Résumé des mesures à $w=4\%$. La porosité des échantillons est comprise entre 0.41 et 0.44, la saturation est d'environ 0.15. $d_{50} = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27\text{mS/m}$.

Sur la figure 4.20, on montre les 3 échantillons W4-S4, W4-S5 et W4-S6 mis en place pour cette étude de conditionnement en comparaison avec l'échantillon W4-S3 étudié précédemment. L'échantillon W4-S4 est resté peu de temps dans la cellule et montre des mesures chaotiques, signe d'un mauvais contact. W4-S5 et W4-S6 ont des comportements similaires. Toutefois, leurs valeurs en amplitude et en phase restent inférieures à W4-S3.

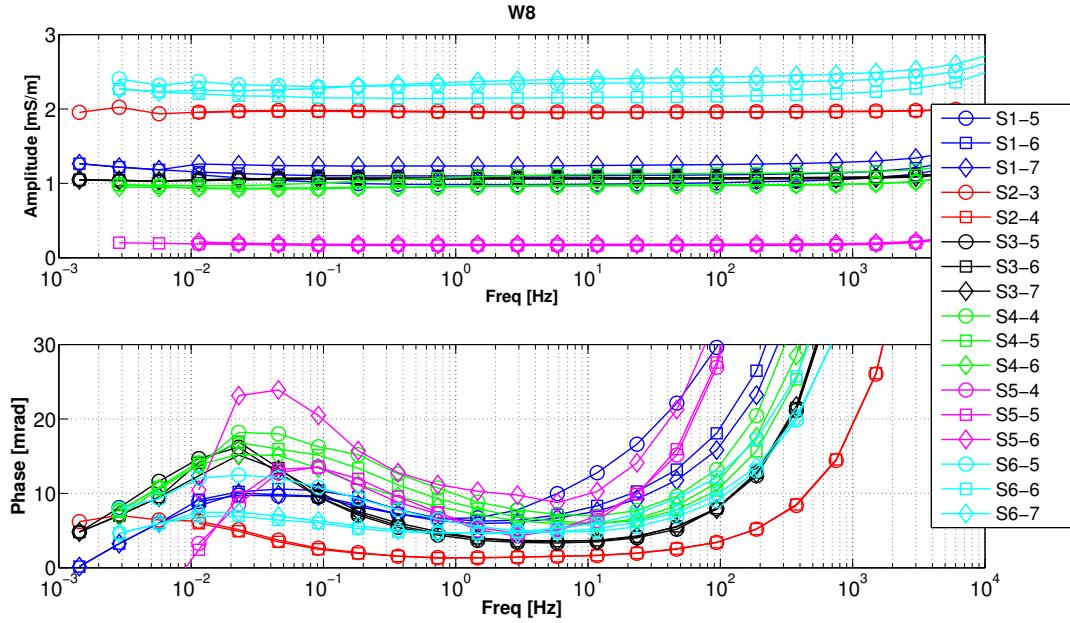


Figure 4.21 Sommaire pour les mesures à $w = 8\%$. La porosité des échantillons est comprise entre 0.39 et 0.43, la saturation est d'environ 0.3. $d_{50} = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27\text{mS/m}$.

Sur la figure 4.21, seuls les échantillons W8-S3 et W8-S4 semblent avoir des caractéristiques proches. W8-S2 et W8-S6 ont tous deux un pic de phase d'environ 6-7 mrad et une amplitude élevée. Pour W8-S6, le pic est en fin de bande de fréquence et faiblement observable. Les mesures avec W8-S5 ont visiblement subit un problème de contact vu la très faible conductivité mesurée.

Le tableau 4.2 fournit les valeurs des propriétés petrophysiques (ϕ et s_w) et les caractéristiques de la mesure. Si on considère la formule d'Archie avec $\sigma_w = 27\text{ mS/m}$, $n=m=1.5$, on obtient une valeur de conductivité théorique autour de 0.4 mS/m pour les échantillons à 4% et de 1.1 mS/m pour les échantillons à 8%. Sachant que la conductivité est sur-estimée par la contribution de l'agar, on obtient les valeurs théoriques de mesure 0.5 mS/m et 1.4 mS/m respectivement pour W4 et W8. En considérant l'ensemble des mesures, la majorité des valeurs de conductivité à 1 Hz sont autour de 1 mS/m. Alors que les échantillons W8 devraient être nettement plus conducteurs que les W4, leurs conductivités sont proches.

Tableau 4.2 Résumé des tests de conditionnement en laboratoire. T_{cond} est le temps avant la mesure et Nm est le nombre de mesures réalisées. On rappelle si la stabilisation semble atteinte.

	ϕ	s_w	σ_{1Hz} (mS/m)	φ (mrad)	f_0 (Hz)	t_{cond} (h)	t_{cell} (h)	Nm	Stabilisation ?
W8-S1	0.42	0.29	1.1	10	40	0	44	7	N
W8-S2	0.40	0.30				20	5	4	—
W4-S4	0.41	0.15				16	4	4	—
W8-S3	0.41	0.31	1.05	15	20	36	8	8	O
W4-S5	0.44	0.14	0.82	6	22	16	8.5	9	O
W8-S4	0.38	0.36	0.96	15	20	36	7.5	7	O
W4-S6	0.42	0.15	0.9	3	22	24	7.5	8	O
W8-S5	0.42	0.29	0.16	13	70	24	46	12	—
W8-S6	0.41	0.30	2.36	7	20	4 j.	7.5	7	—

4.7 Synthèse

4.7.1 Résumé

On a construit une cellule de mesure PPS pour les sols non saturés. Dans les deux laboratoires où les travaux ont lieu, la PPS n'avait pas encore été pratiquée intensivement. Les expérimentations présentées dans ce chapitre et détaillées dans l'annexe F reflètent un tâtonnement dans l'apprentissage de cette technique. Notre attention s'est portée en particulier sur les électrodes de potentiel et le gel d'agar. Les électrodes Ag-AgCl sont couramment utilisées dans la littérature, mais elle sont fabriquées artisanalement. Le gel d'agar est nécessaire mais il est méconnu. On aurait pu envisager l'utilisation d'un autre type de gélatine mais l'agar est déjà employé pour la PPS. Une forte contribution est apportée sur son étude. Nos principales conclusions à ce stade sont :

Electrodes La fabrication artisanale d'électrodes Ag-AgCl est très accessible. Les électrodes avec le gel d'agar sont faciles de fabrication et stables lorsque stockées dans du KCL saturé entre les journées de mesure. Cependant elles sont propices à délivrer des ions lors de la mesure sur électrolytes. Cette "diffusion" est apparemment limitée dans le gel. Les électrodes sèches ne contaminent pas le milieu mais leur résistance de contact est plus difficile à maintenir. Le coefficient géométrique déterminé est valide pour les électrodes DE et GE.

Gel d'Agar Les propriétés du gel d'agar semblent liées à sa fabrication. La pratique décrite ici nous a amené une bonne reproductibilité du gel final pour les valeurs initiales de conductivité (Chap.5). On conseille d'attendre 1 ou 2 jours après la fabrication du gel pour permettre le suintement de l'eau avant la mise en place d'échantillon. Ce phénomène est peut-être lié à la force du gel. Alors qu'il se libère de molécules d'eau, la conductivité du gel augmente avec le temps. Comme le gel est beaucoup plus conducteur que l'échantillon, sa contribution nous fait surestimer la valeur de conductivité de l'échantillon de 25 %. L'augmentation de la conductivité du gel dans le temps n'est donc pas problématique. Le comportement électrique du gel d'agar observé est linéaire avec la température entre 20 et 50 °C. On s'attend à ce que ce soit aussi le cas pour les températures plus faibles, éventuellement avec une constante différente. L'expérience en température montre que la conductivité de l'ensemble agar+sol évolue plutôt linéairement entre 15 et 20 °C.

Les mesures sur échantillons ne sont pas répétables. La porosité et la saturation obtenues sont proches mais on n'a pas pu atteindre une bonne reproductibilité de mise en place. La mise en place des échantillons peut fortement influencer la mesure (Bairlein *et al.*, 2014b; Koch *et al.*, 2012). Les cycles de température quotidiens et hebdomadaires du laboratoire peuvent aussi être mis en cause. Enfin, il semblerait que le contact entre l'agar et l'échantillon est à perfectionner.

4.7.2 Améliorations

Pour le moment, il y a certaines modifications qu'on ne peut apporter à la cellule comme l'ajout d'un thermomètre à l'intérieur. Toutefois, pour une série d'expérimentation visant à caractériser des échantillons, on peut prendre les dispositions suivantes :

Compactage mécanique La mise en place des échantillons est faite à l'aide d'une presse ou d'une machine à masse tombante calibrée.

Température contrôlée La cellule peut être introduite dans une enceinte climatique, ou dans un local mieux contrôlé.

Contact avec le gel L'utilisation d'une clé dynamométrique permettrait d'assurer un couple constant lors du vissage. L'idéal serait probablement le maintien de la cellule dans une presse (ou étau avec suivi de pression).

Concernant les électrodes, l'idéal serait de concevoir des électrodes Ag-AgCl avec gel d'agar, mini céramique poreuse au bout pour limiter la contamination ionique et avoir un bouchon très hermétique. Par ailleurs, les électrodes d'Ag-AgCl sèches semblent adéquates tant qu'une bonne surface est en contact avec le gel. Si on compte sur un léger ressuage du gel, là où

les électrodes sont insérées, il est probable que le contact soit correctement maintenu, même pour les électrodes sèches.

CHAPITRE 5 EXPERIMENTATION SUR SOLS DE TERRASSEMENT

Dans cette dernière partie du travail de thèse, on présente une expérimentation menée sur des échantillons compactés mécaniquement. L'expérimentation a eu lieu au LRR au cours de l'été 2015.

Préalablement à la création d'une infrastructure, des études géotechniques sont réalisées pour déterminer les caractéristiques des sols en place, leur conditions d'utilisation et les traitements à appliquer. Dans ce contexte, le LRR disposait de limon naturel dont la granulométrie avait été déterminée. Les courbes proctor du milieu naturel et de son équivalent traité à la chaux et au ciment sont également connues. Deux groupes d'échantillons sont fabriqués : les échantillons Naturels (N) et les échantillons Traités (T). Chaque groupe est constitué de cinq lots de densités et teneurs en eau différentes.

Le système de mesure est un Portable SIP (PSIP) de Ontash & Ermac gracieusement prêté pour huit semaines. Il possède une stabilité et une précision supérieure au SIP-Fuchs III et il est très adapté aux mesures en laboratoire (voir annexe C et Ntarlagiannis et Slater, 2014). Pour éviter des effets liés à la température, la cellule et les échantillons sont conservés dans une enceinte climatique à température fixée.

On montre dans ce chapitre les principaux résultats et les tendances observées, l'intégralité des mesures est exposée en annexe H¹

5.1 Description des échantillons

5.1.1 Caractéristiques

Le sol naturel est un limon A2 prélevé sur le futur emplacement d'une déviation dans la région d'Evreux, Normandie. Les courbes proctor du limon naturel et de son équivalent traité avec 1% de chaux (CaO) et 5% de ciment CEM sont connues (Figure 5.2) ainsi que la granulométrie (Figure 5.1) et la VBS (valeur au bleu) du sol naturel. La valeur de VBS de 1.96 correspond à une surface spécifique approximative de 4.2 m²/g (d'après Konrad et Gabezas, 2008, décrit chapitre 2, section 2.1.3). Elle peut aussi être estimée à partir de la granulométrie selon Hillel (2004) :

$$S_{sa} = \frac{6}{\gamma_s} \sum_{i,>2\mu\text{m}} \frac{x_i}{d_i} + \sum_{j,<2\mu\text{m}} \frac{0.75 \times x_j}{d_j}$$

1. Les travaux présentés dans cette partie font l'objet d'un résumé étendu soumis et accepté pour présentation poster au 4ème International IP Workshop (6-8 juin 2016, Aarhus, Danemark).

où x_i et x_j sont respectivement les fractions massiques des particules de dimensions d_i et d_j (en cm). d_i sont les diamètres pour les particules sableuses et limoneuses de diamètres supérieurs à 2 μm . Pour les particules argileuses de diamètres inférieurs à 2 μm , d_j est l'épaisseur du feuillet, dépendante du type d'argile. S_{sa} est alors obtenue en cm^2/g . En supposant que la fraction argileuse est principalement composée de kaolinite ($d_j=0.4 \mu\text{m}$), on obtient $S_{sa}=3.8 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est cohérent avec la valeur au bleu.

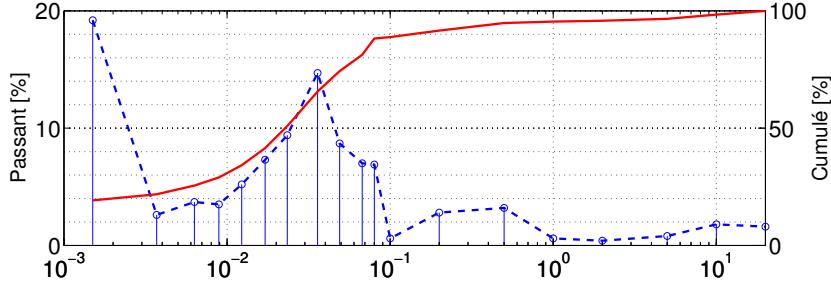


Figure 5.1 Granulométrie : courbe cumulative (en rouge plein) et le pourcentage passant par fractions de diamètre (en bleu pointillé).

Comme discuté dans le chapitre 2, l'essai proctor permet de définir les limites hautes et basses pour la teneur en eau et une limite basse de densité sèche pour lesquelles un bon compactage peut être réalisé. Pour déterminer la sensibilité de la PPS autour de l'Optimum Proctor (OP), on réalise cinq lots de trois échantillons compactés à différents niveaux. Ces cinq niveaux de compactage sont choisis à partir des courbes Proctor en fonction des limites d'acceptabilité du compactage (Figure 5.2). Les limites hautes et basses de teneur en eau pour le compactage sont déterminées respectivement par $w_b = 0.9w_{OP}$ et $w_h = 1.1w_{OP}$, où w_{OP} est la teneur en eau à l'OP. Idéalement, on souhaite cinq lot définis par :

- w_{OP} et $\gamma_{d,OP}$ soit l'OP.
- w_b et $\gamma_{d,OP}$, soit la densité de l'OP et une teneur en eau plus faible ;
- w_h et $\gamma_{d,OP}$, soit la densité de l'OP et une teneur en eau plus haute ;
- w_b et γ_d intersectée sur la courbe proctor, soit une densité et une teneur en eau plus faibles que l'OP ;
- w_h et γ_d intersectée sur la courbe proctor, soit une densité plus faible et une teneur en eau plus forte que l'OP ;

Pour réaliser un échantillon correct (homogène, non fissuré) dans l'étui, on vise une mise en place à 96.5% de la valeur de densité visée. C'est pourquoi les objectifs de mise en place visibles sur la figure 5.2 sont situés sous la courbe proctor.

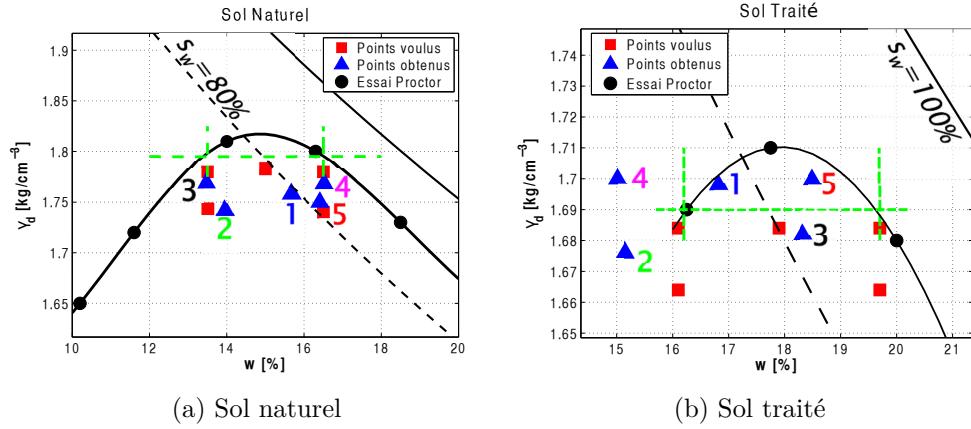


Figure 5.2 Courbes Proctor et objectifs de mise en place des différents lots. Les points de l'essai Proctor sont les cercles noirs pleins, on interpole en spline pour obtenir l'OP (lignes épaisses noires). On montre les objectifs de mise en place des échantillons (carrés rouges) et ceux auxquels on est parvenu (triangles bleus). Les lignes noires pointillées et pleines sont les lignes de saturation à 80% et 100 % pour une densité de particules solides $\gamma_s = 2.7$. Les objectifs théoriques de compactage à $0.9 \times w_{OP}$ et $1.1 \times w_{OP}$ sont affichés en lignes pointillées vertes.

Tableau 5.1 Caractéristiques des différents lots d'échantillons mis en place. w_{obj} et $\gamma_{d,obj}$ sont les objectifs de mise en place de la figure 5.2. w_{valid} est la teneur en eau mesurée à partir des restes de mélange, $\gamma_{d,est}$ la densité sèche estimée à partir du volume (196.5 cm^3) et de la masse mise en place, ϕ_{est} la porosité estimée de l'échantillon.

		w_{obj}	$\gamma_{d,obj}$	w_{valid}	$\gamma_{d,est}$	ϕ_{est}	$s_{w,est}$	Echantillons
Non traités	Lot 1	15	1.78	15.67	1.76	0.35	0.79	N1,N2,N3
	Lot 2	13.5	1.74	13.47	1.77	0.34	0.69	N4,N5,N6
	Lot 3	13.5	1.78	13.94	1.74	0.35	0.68	N7,N8,N9
	Lot 4	16.5	1.78	16.52	1.77	0.35	0.85	N10,N11,N13
	Lot 5	16.5	1.74	16.41	1.75	0.35	0.82	N12,N14,N15
Traités	Lot 1	17.9	1.68	16.8	1.7	0.37	0.77	T1,T2,T3
	Lot 2	16.1	1.66	15.16	1.68	0.38	0.67	T4,T5,T6
	Lot 3	19.7	1.66	18.33	1.68	0.38	0.82	T7,T8,T9
	Lot 4	16.1	1.68	15	1.7	0.37	0.69	T10,T11,T12
	Lot 5	16.1	1.68	15	1.7	0.37	0.69	T13,T14,T15

5.1.2 Mise en place

Préalablement à la fabrication des échantillons, tous les étuis sont pesés.

Sol naturel

Le sol naturel est tout d'abord passé au tamis passant à 2 mm puis amené à la teneur en eau souhaitée. Le mélange est ensuite versé dans la presse pour la mise en place de l'échantillon (Figure 5.3). La masse m de mélange à verser est déterminée en fonction de la densité sèche visée γ_d , connaissant la teneur en eau du mélange w et sachant que le volume final V de l'éprouvette est de 196,5 cm³ (10 cm de hauteur et 5 cm de diamètre) :

$$m = \gamma_d(1 + w)V$$

La teneur en eau réelle du mélange au moment de la mise en place est mesurée après la création des échantillons par un test à l'étuve avec les restes de mélange. À partir de cette teneur en eau, on estime les caractéristiques des différents lots à leur création (Tableau 5.1). Les échantillons sont emballés dans plusieurs couches de film étirable à leur création puis stockés dans l'enceinte climatique, pour conserver leur état d'humidité².

L'eau utilisée pour la fabrication des échantillons naturels est l'eau du robinet. Elle possède une conductivité moyenne de 70 mS/m, déterminée à la sonde de conductivité, par relevés successifs sur plusieurs jours au robinet utilisé. Il est fort probable que la conductivité de l'électrolyte contenu dans les pores ainsi que sa composition soient modifiées par les échanges cationiques avec les argiles et d'éventuelles dissolutions.

2. Malgré l'emballage plastique la masse des échantillons décroît légèrement dans l'enceinte climatique. Une autre cause pourrait être la perte de particules solides lors de la manipulation. Cette perte est de l'ordre du dixième de gramme car les échantillons sont bien consolidés par le compactage mécanique. Cela rentre dans l'erreur de pesée (au dixième de gramme).

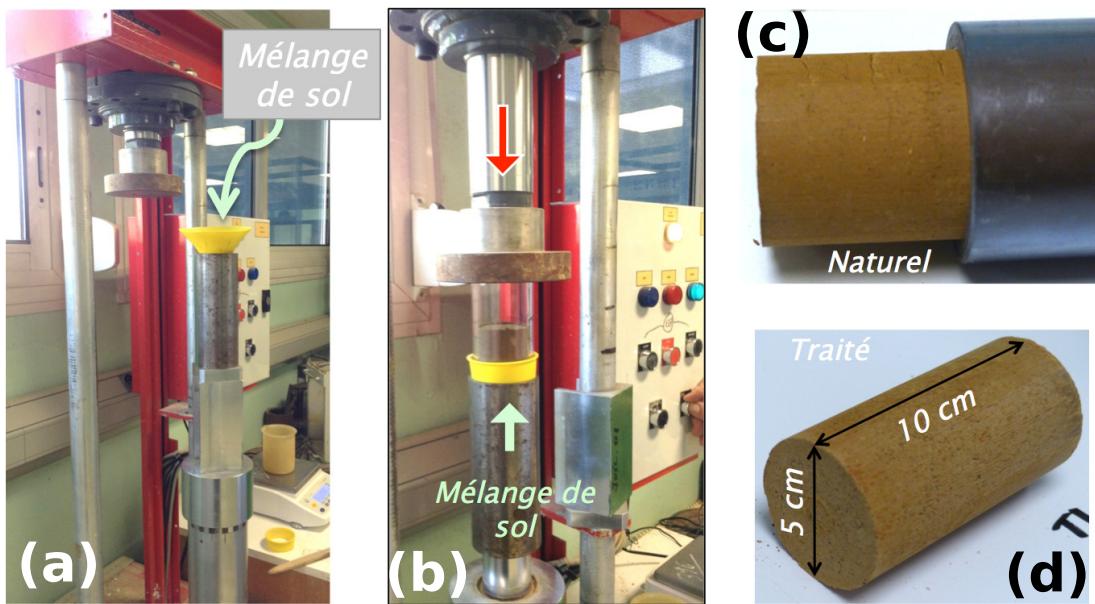


Figure 5.3 Mise en place des échantillons par presse mécanique. À droite : remplissage du moule, À gauche : le piston fait descendre l'étui et le mélange remonte dans l'étui.

Equivalent traité

Comme pour les échantillons naturels, le sol sec est tout d'abord passé au tamis passant à 2mm puis porté à la teneur en eau voulue. L'eau utilisée est de l'eau déionisée. L'ajout de la chaux (1 % massique) se fait 3-4 jours avant l'ajout de ciment. Le ciment est ajouté au mélange 15 min avant la fabrication de l'éprouvette (5 % massique). Le mélange est malaxé pendant une minute au pétrin puis les échantillons sont fabriqués. L'ajout de ciment entraîne une baisse de teneur en eau, et la teneur en eau de validation est plus faible que celle visée d'au moins 1 % contrairement aux échantillons de sol naturel où la teneur en eau obtenue est proche de celle visée (Tableau 5.1).

Dans le cas des sols traités, on s'attend à un phénomène de dissolution des particules et la formation d'une matrice cimentaire. La porosité et la saturation évoluent dans le temps, car plusieurs phénomènes modifient la structure du limon d'origine. L'ajout de chaux fait flocculer les particules d'argiles ce qui donne une apparence grumeleuse au mélange. Ceci provoque une augmentation du pH, ce qui déclenche la création de produits de réaction argiles-chaux-ciment qui vont enrober et lier les grains du milieu³. Ces différentes réactions consomment des molécules d'eau et libèrent des ions dans l'électrolyte des pores. On attend une réponse PPS variable au cours de la cure des échantillons.

3. Description de la réaction extrait de Saussaye (2012). Cette thèse décrit le traitement pour les sols de terrassement

À la fin de l'expérimentation, certains échantillons sont mis à l'étuve pour évaluer la saturation résiduelle. Pour ces échantillons, on vérifie que la porosité initialement estimée est correcte, ainsi que la saturation. Comme le montre le tableau 5.2, les valeurs estimées au départ sont proches de celles validées à la fin. Notre estimation de la porosité et de la saturation des échantillons est correcte à $\pm 1\%$ ⁴.

Tableau 5.2 Validation des valeurs de porosité et de saturation estimées pour les échantillons à partir des mesures de teneur en eau volumique à la fin de l'expérimentation. Parmi les échantillons traités pesés, seul l'échantillon T1 a été utilisé lors de la mesure.

ech	γ_d	ϕ	sat_{res}	$sat_{ini,vraie}$	$\phi_{ini,est}$	$sat_{ini,est}$
N3	1.76	0.35	0.15	0.76	0.35	0.75
N6	1.77	0.35	0.17	0.64	0.34	0.64
N8	1.75	0.35	0.18	0.64	0.35	0.65
N10	1.76	0.35	0.18	0.75	0.35	0.74
N15	1.75	0.35	0.19	0.92	0.35	0.93
T1	1.70	0.37	0.32	0.70	0.37	0.7

5.1.3 Détermination du protocole de mesure

Le compactage par presse impose l'utilisation d'un étui cylindrique de 105 mm de long et produit une éprouvette de 100 mm de long et 50 mm de diamètre. Des essais préliminaires sur l'échantillon N15 (Annexe H) testent l'utilisation de compresses médicales et d'une membrane géotextile pour (i) combler le vide de 5 mm d'épaisseur, (ii) établir la jonction ionique avec l'agar. Les compresses médicales laissent passer les particules solides qui restent ensuite sur la surface de l'agar et qui sont compliquées à nettoyer sans risquer de perturber le gel. L'allure du spectre a entièrement changé entre les deux types de contact. Le serrage et l'utilisation des membranes humides a pu modifier la teneur en eau de l'échantillon et peut-être aussi la structure de l'échantillon sur les extrémités. On se tourne vers l'utilisation de tranches d'agar. Le serrage permet d'assurer un bon contact électrique.

Pour les deux groupes, on détermine le protocole de mesure en positionnant un échantillon dans la cellule pour évaluer : (1) la bande de fréquence à balayer ; (2) le temps de mise en équilibre à respecter avant la mesure ; (3) la répétabilité de la mesure.

4. Tout du moins pour les échantillons naturels car la porosité des échantillons traités est en évolution

Échantillons naturels

On place l'échantillon N15 dans la cellule et on réalise les mesures à répétition (résultats montrés à la figure 5.4). L'échantillon N15 ne semble pas particulièrement nécessiter une période de mise à l'équilibre, il montre une excellent répétabilité et un phénomène de polarisation est apparent entre 100 mHz et 100 Hz. Pour le groupe N, on choisit de commencer les mesures dès la mise en place des échantillons dans la cellule. On décide de réaliser 10 mesures entre 10 mHz et 10 kHz avec 5 fréquences par décade pour les 15 échantillons de sol naturel⁵.

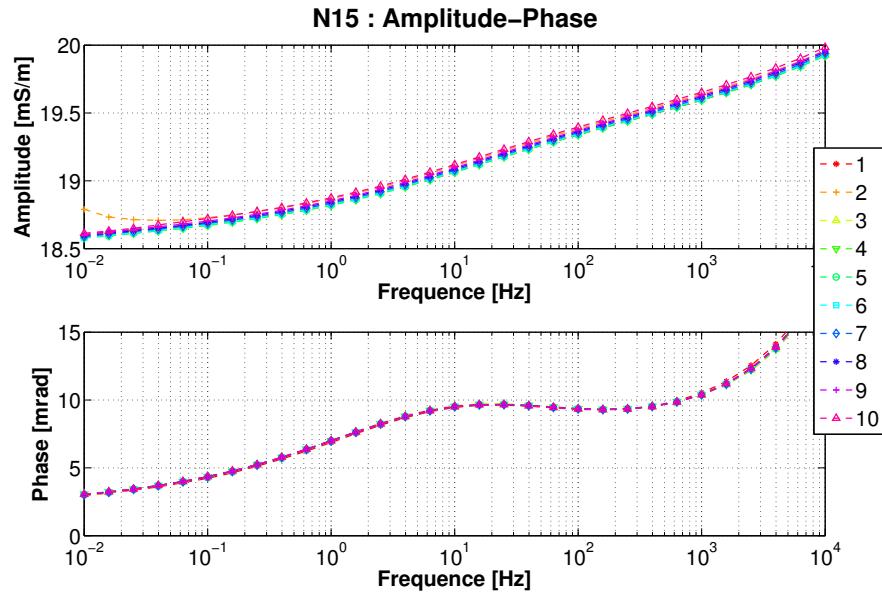


Figure 5.4 Test de répétabilité avec l'échantillon N15, observation sur l'amplitude et la phase. L'échantillon est resté 24h dans la cellule. Les 15 premières mesures sont faites aux 30 minutes et débutent juste après la mise en place. $\phi = 0.35$, $s_w = 0.9$, $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

Échantillons traités

Pour le groupe des échantillons traités, on teste tout d'abord l'échantillon T15 de porosité et saturation estimées $\phi = 0.37$ et $s_w = 0.85$. La mesure est répétable après un certain temps dans la cellule mais la bande de fréquence considérée est principalement 10 mHz-10 kHz alors qu'il semble y avoir un phénomène autour de 1 mHz observable sur la mesure 4 (Figure 5.5). L'échantillon T15 est resté 11 h dans la cellule. Dans un second temps, on met en place l'échantillon T14 ($\phi = 0.37$ et $s_w = 0.85$). Cette fois, des mesures de 1 mHz à 10 kHz sont réalisées sur 24 h. La figure 5.6 semble indiquer que la mesure est répétable à partir

5. Soit 5 h de mesure par échantillon. Cette série de 15 échantillons représente 75 h de mesure (sans compter les manipulations).

de 3-4 h dans la cellule. Une mesure de 1 mHz à 10 kHz avec 5 fréquences par décade prend 4 h. Pour pouvoir optimiser la prise de mesure, on décide de laisser 3 h de temps de mise en place dans la cellule pour atteindre un équilibre avec le gel. Une mesure unique est alors réalisée. De cette façon, deux échantillons peuvent être faits dans la journée et une mesure de répétabilité peut être faite avec 10 fréquences par décade dans la nuit (un échantillon sur deux). Compte tenu de la durée de la mesure, du nombre d'échantillons et du temps restant de disponibilité de l'appareil, la mesure est faite sur seulement deux échantillons de chaque lot⁶. On notera que les valeurs en amplitude et en phase montrées aux figures 5.5 et 5.6 sont proches. Comme T14 et T15 sont issus du même lot, ceci est rassurant sur la reproductibilité dans la fabrication des échantillons.

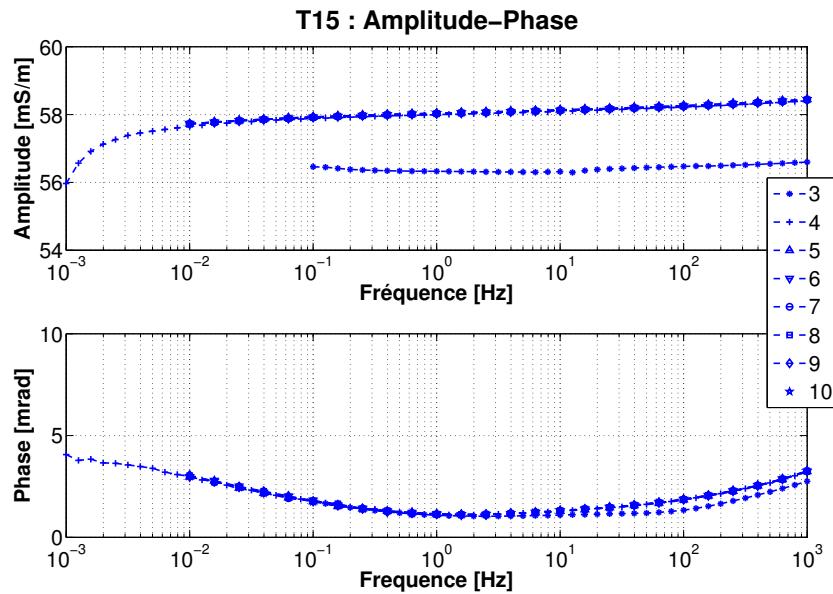


Figure 5.5 Échantillon T15 : mesures 3 à 7. Les mesures 1 et 2 ont montré des problèmes de contact et ont été interrompues. Seule la mesure 4 a été faite sur la bande de fréquence 1 mHz-10kHz. L'allure de la courbe entre 1 mHz et 10 mHz sur la mesure 4, associée à l'écart en amplitude avec la mesure 3, est représentative de la mise en place d'un équilibre.

6. Pour pouvoir passer 2 échantillons T dans la journée il faut prévoir une plage horaire de 14 h.

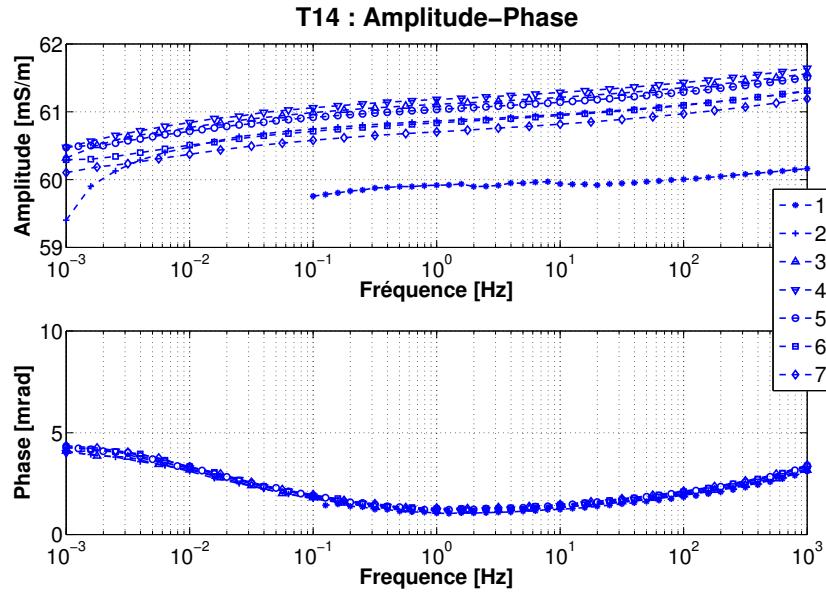


Figure 5.6 Échantillon T14 : mesures 1 à 7. Entre les mesures 1 et 2, on observe le même saut en amplitude que pour l'échantillon T15 entre les mesures 3 et 4 (Fig. 5.5).

5.1.4 Validation et adaptation du protocole

Pour le groupe N, il s'est avéré que la durée nécessaire à l'établissement de l'équilibre électro-chimique n'a pas été atteinte pour les lots 1 à 4. Pour ces lots, on observe une déformation du spectre associée à une augmentation de la phase d'environ 1 mrad sur 10 mesures (5 h) ainsi qu'une augmentation de l'amplitude entre 0.3 et 1.2 mS/m selon les échantillons. Dans le cas du groupe T, les mesures sont correctement répétées.

La pesée avant et après la mesure montre une augmentation systématique de la masse des échantillons, ce qui est interprété comme une variation de degré de saturation Δs_w (Tableau 5.3), car la porosité des échantillons naturels est supposée invariante au cours de l'expérimentation. Alors que les échantillons naturels restent 5 h dans la cellule, on estime qu'ils varient en moyenne de +6 % de saturation. A contrario, les échantillons traités restent un minimum de 7 h dans la cellule et subissent une variation de +2%. L'agar étant directement au contact des échantillons, l'eau contenue dans le gel peut migrer. On notera que cette contamination ne semble pas être liée à l'âge du gel (pour les deux groupes, les échantillons sont mesurés dans l'ordre décroissant, de 15 à 1). La figure 5.7 image l'évolution de la mesure sur les 5 h de mesure pour quelques uns des échantillons du groupe N.

Pour valider l'hypothèse d'une augmentation de teneur en eau par le gel, les échantillons N15, N12, N14 ont été dé-saturés en plusieurs étapes par la ventilation de l'enceinte climatique. La désaturation par ventilation à température constante permet de varier le degré de saturation

sans perturber l'échantillon. Dans le groupe T, les échantillons T15, T14, T8 et T9 ont été soumis une fois à la désaturation.

Pour évaluer l'évolution du spectre due aux réactions dans la matrice des échantillons traités, on a mesuré la réponse PPS de ces mêmes échantillons du groupe T, préalablement à l'évaluation de l'effet de la désaturation, quelques jours après leur premier passage dans la cellule.

Tableau 5.3 Variation de la saturation et de la conductivité à 1 Hz sur les 5 h de mesure pour les échantillons N, et estimation de la variation du degré de saturation pour les échantillons T.

Échantillons N			Échantillons T	
	Δs_w (%)	$\Delta\sigma$ (mS/m)		Δs_w (%)
N1	5.36	0.49	T1	2.18
N2	3.63	0.47	T2	2.25
N3	4.64	0.66	T3	3.02
N4	4.74	1.22	T5	0.63
N5	9.08	0.65	T6	5.68
N6	7.59	0.79	T8	1.05
N7	8.96	0.65	T9	1.47
N8	9.05	0.82	T11	1.19
N9	8.38	0.69	T12	4.29
N10	6.49	0.32	T14	1.58
N11	4.81	0.23	T15	2.54
N12	8.88	0.94		
N13	4.06	0.36		
N14	6.64	0.58		
N15	2.37	0.03		

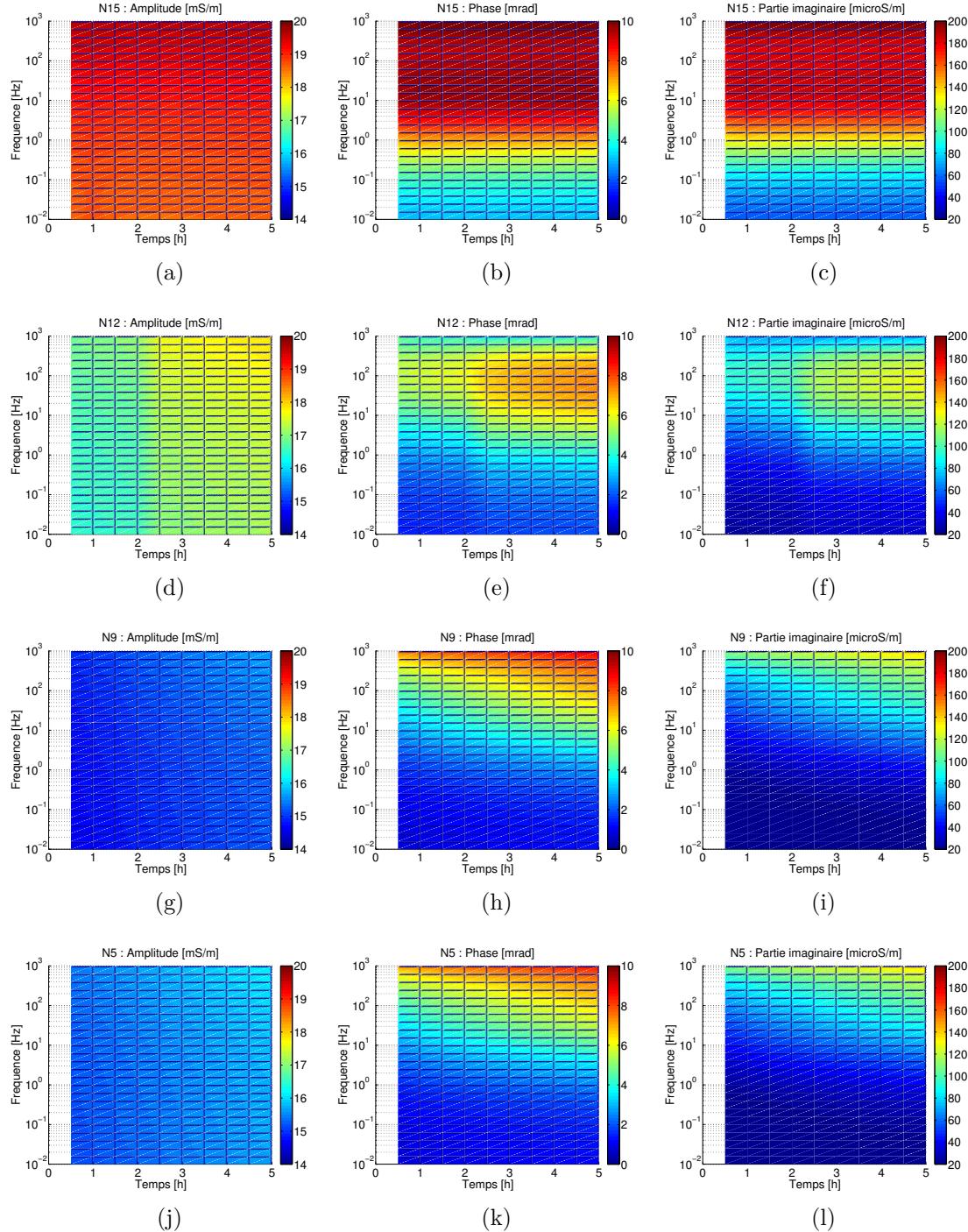


Figure 5.7 Visualisation de l'évolution de l'amplitude, de la phase et de la partie imaginaire sur les 5 h de mesure pour quelques échantillons naturels : N15 (a,b,c), N12 (d,e,f), N9 (g,h,i), N1 (j,k,l). Pendant la mesure sur l'échantillon N12 les écrous ont été resserrés ce qui explique la cassure observée (e-f).

5.2 Résultats

Sur l'aspect général, les deux groupes montrent des réponses très différentes (Figure 5.8). Le spectre de conductivité complexe des échantillons N montre un unique phénomène sur la bande 1-100 Hz. Pour les échantillons T, il semble y avoir deux phénomènes : un à basses fréquences ($f < 100$ mHz) et l'autre autour des mêmes fréquences que le groupe N. Alors que pour le groupe N, l'amplitude de la phase diminue avec la désaturation, elle augmente pour les échantillons traités. Dans le cas du groupe T, la durée de cure influence l'allure du spectre de phase de façon similaire à la désaturation. Cependant, la partie imaginaire en BF n'est pas influencée par la durée de cure (Figure 5.9).

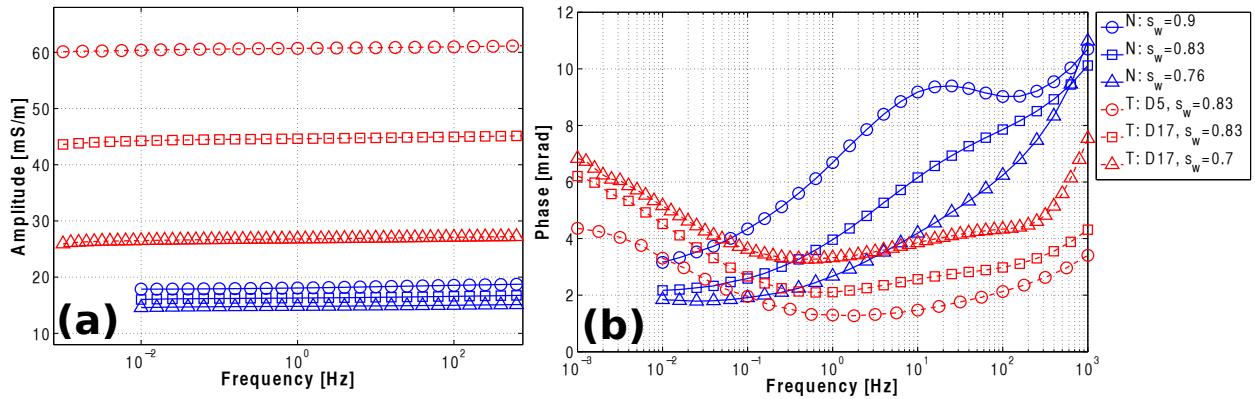


Figure 5.8 Amplitude et Phase caractéristiques pour le groupe N et le groupe T. On montre les mesures sur N15 à différents degrés de saturation. On montre l'influence de la cure sur l'échantillon T14 entre le jour 5 (D5) et jour 17 (D17) et la variation de saturation s_w de 0.83 à 0.7.

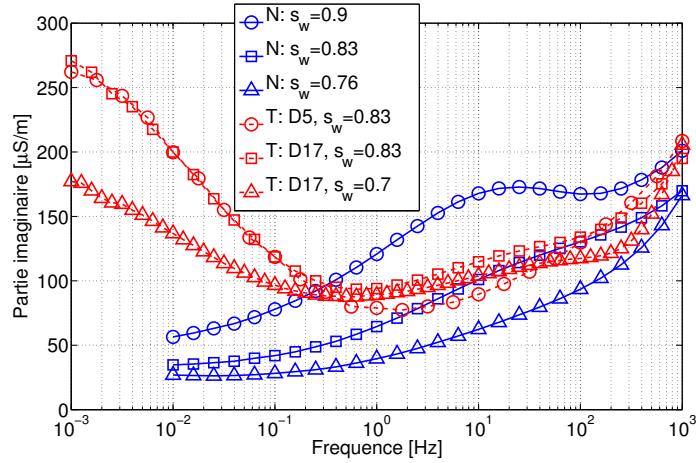


Figure 5.9 Observation de la partie imaginaire correspondant à la figure 5.8

Pour chaque groupe, au sein d'un même lot, les mesures sont similaires. On suppose que les différences entre les lots sont principalement liées aux différences de degrés de saturation, à cause des faibles variation de porosité au sein d'un groupe ($N : \phi = 0.349 \pm 0.005$, $T : \phi = 0.37 \pm 0.003$). Sur la figure 5.10, on montre la partie réelle à 0.01 Hz et la partie imaginaire à 0.01 Hz et 100 Hz. À 100 Hz, les échantillons naturels et traités ne sont pas dissociables par leurs valeurs de partie imaginaire (Figure 5.10b). Le choix de la fréquence peut être déterminant si l'on souhaite dissocier la réponse du sol naturel et du sol traité à une unique fréquence.

Bien que la cure diminue la conductivité de l'échantillon, la conductivité des échantillons T reste toujours supérieure à celle du plus conducteur des échantillons N sur la durée d'observation⁷.

7. Peut être qu'avec le temps les échantillons T deviendraient très résistants électriquement (à l'image des bétons) et avec une forte partie imaginaire.

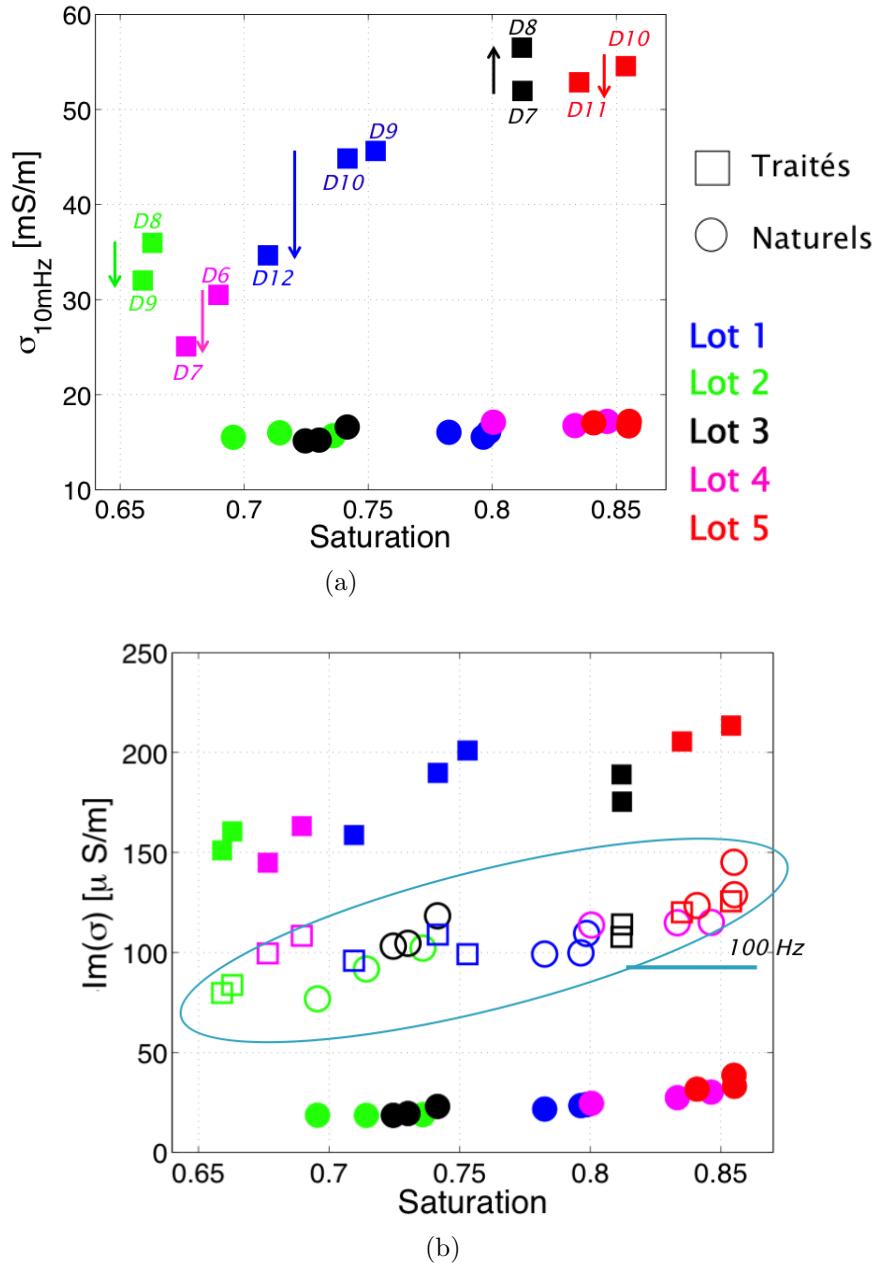


Figure 5.10 Observation des parties réelles et imaginaires à une fréquence en fonction de la saturation estimée à la mise en place pour tous les échantillons de l'étude. Les échantillons N sont représentés par des cercles et les échantillons T sont représentés par des carrés. Les couleurs distinguent les différents lots : Lot 1= bleu, lot2=vert, lot 3=noir, lot 4=magenta, lot 5=rouge. (a) Partie réelle à 10 mHz, (b) partie imaginaire à 10 mHz (symboles pleins) et à 100 Hz (symboles vides). Les indices D# indiquent le jour de cure des échantillons traités. Pour les échantillons naturels, on utilise la dernière mesure de chaque série.

5.3 Échantillons naturels : influence de la saturation

Sur les échantillons naturels, la désaturation change la forme de la phase et diminue son amplitude (Figure 5.11) et la partie imaginaire diminue avec la désaturation. À l'inverse "l'imbibition" due au gel d'agar provoquerait une augmentation de la phase et de la partie imaginaire.

On semble voir un décalage vers les hautes fréquences du point d'inflexion de la courbe situé vers les 10 Hz.

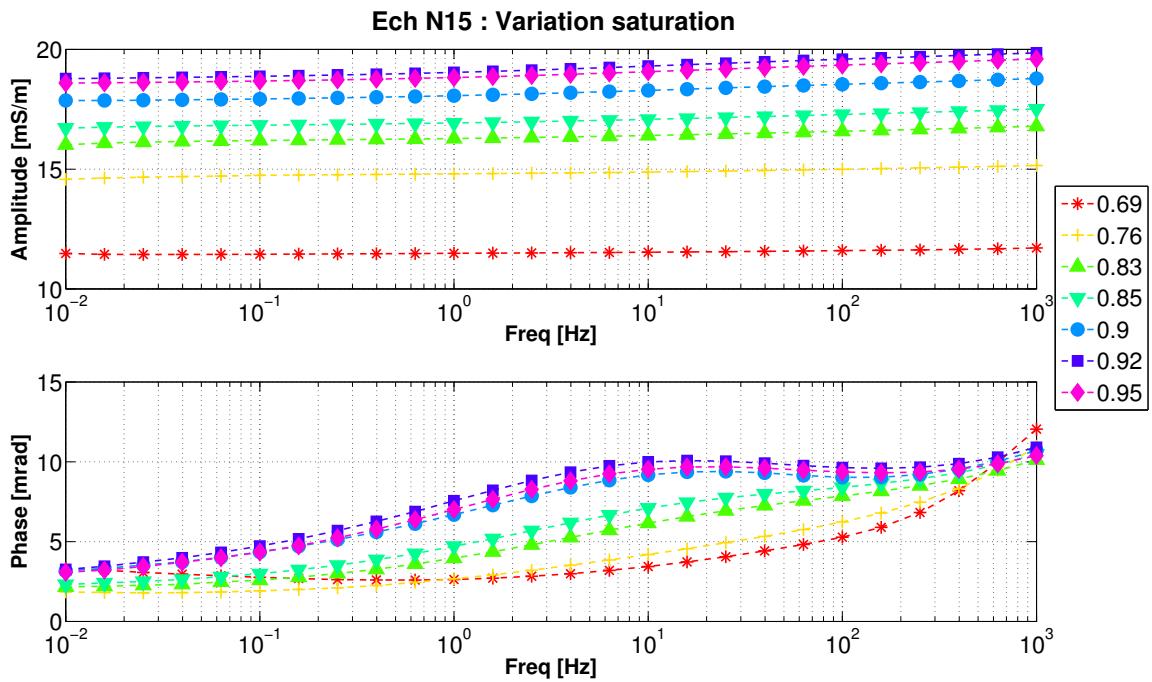


Figure 5.11 Ech N15 : observation de la désaturation sur l'amplitude et la phase. $\phi = 0.35$, $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

Il est possible que l'échantillon N15 soit une singularité dans nos échantillons. Lors des tests préliminaires, N15 a vu sa teneur en eau modifiée et peut être aussi sa structure aux extrémités. Les autres échantillons du Lot 5 ont pu être soumis à deux étapes de dé-saturation. Pour des degrés de saturation similaires, les réponses sont similaires (Figure 5.12).

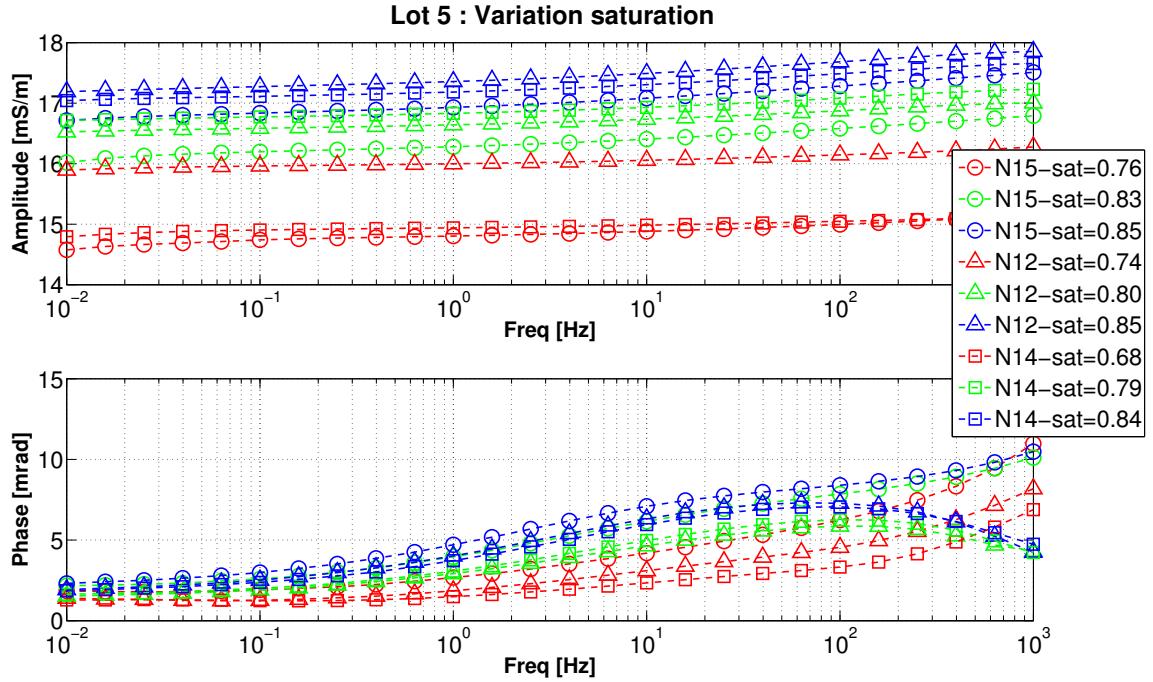


Figure 5.12 Observation de la désaturation sur l'ensemble du lot 5, groupe N. $\phi = 0.35$, $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

Pour augmenter le jeu de données, on associe une valeur de saturation à chaque mesure en extrapolant entre la saturation initiale (avant la mesure) et la saturation finale (fin de mesure). On choisit d'utiliser les valeurs à 10 mHz et à 100 Hz qui semblent représentatives de l'évolution du spectre. L'évolution de l'amplitude en fonction de la saturation à 10 mHz et 100 Hz est similaire (Figure 5.13a). Sur l'observation de la partie imaginaire (Figure 5.13b), il y a une nette différence entre les valeurs à 10 mHz et celles à 100 Hz.

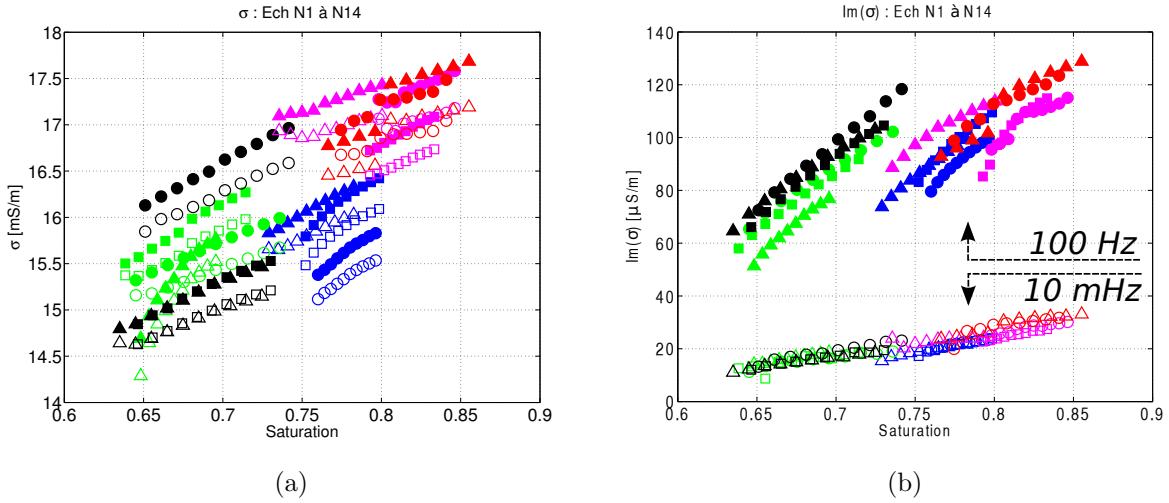


Figure 5.13 Influence de la saturation sur les échantillons N1 à N14. Les couleurs représentent les différents lots : bleu= lot 1, vert= lot 2, noir = lot 3, magenta= lot 4, rouge = lot 5. Les marqueurs vides représentent la mesure à 0.01 Hz et les marqueurs pleins 100 Hz (a) Amplitude à 0.01 Hz et 100 Hz, (b) σ'' à 0.01 Hz et 100 Hz.

La partie réelle de la conductivité à basse fréquence peut être reliée à la saturation et la porosité avec le modèle de Waxman et Smith (W-S) (Waxman et Smits, 1968) :

$$\sigma = \frac{s_w^n}{F} \left[\sigma_w + \frac{\sigma_s}{s_w} \right]$$

ou bien avec le modèle développé par Jougnot *et al.* (2010) (sur la base des travaux de Revil, voir annexe A), qu'on appellera modèle Rev. :

$$\sigma = \frac{1}{F} [s_w^n \sigma_w + (F - 1) \sigma_s]$$

où $F = \phi^{-m}$ et le facteur de forme, n et m sont l'exposant de saturation et le facteur de cémentation, σ_w la conductivité de l'électrolyte saturant et σ_s est la partie réelle de la conductivité de surface. Le modèle de W-S suppose que la contribution de la conductivité de surface est dépendante de la saturation contrairement au modèle Rev.

Entre la confection de l'éprouvette et la mesure, il est fort probable que la conductivité de l'électrolyte saturant les pores ait augmenté tel que considéré par Grunat *et al.* (2013). Par défaut, on considère σ_w constante et égale à 70 mS/m. Les échantillons naturels n'ont pas une grande différence de porosité entre eux ($\phi = 0.349 \pm 0.005$ sur les 15 échantillons). On utilise $\phi = 0.35$.

On réalise deux régressions : l'une en utilisant tous les échantillons du groupe N et en sup-

primant les deux premières mesures de chaque série (reste 8 mesures par échantillon), l'autre en considérant uniquement les mesures sur l'échantillon N15 (Figure 5.14a). Le tableau 5.4 expose les paramètres obtenus (n , m et σ_s) et les paramètres déduits : le facteur de forme, F , et la perméabilité hydraulique, k . k est fournie à titre indicatif, en utilisant un diamètre moyen de particule $d = 20 \mu\text{m}$ dans la formule :

$$k = \frac{d^2}{32m^2(F-1)^2F}$$

On considère un diamètre de particule moyen. La régression a été effectuée avec l'application *Curve fitting* de Matlab. Les résultats sont très sensibles au choix de la valeur initiale.

Tableau 5.4 Échantillons N : Paramètres de modèle obtenus pour W-S et Rev représentés à la figure 5.14.

	Groupe N		N15 seul	
m	WS	Rev	WS	Rev
n	2.29	1.87	1.34	1.36
σ_s (mS/m)	2.3	1.3	1.63	1.94
R^2	144	10.85	15.41	5.51
F	0.76	0.77	0.96	0.95
k	11.07	7.12	4.08	4.17
	2.1244E-15	1.3393E-14	1.7943E-13	1.6137E-13

Les valeurs obtenues par la régression rentre dans le rang des valeurs de la littérature. Pour un mélange de sable et d'argiles (20% d'argiles), Breede *et al.* (2011) trouvent $n = 3.7$, $m = 1.2$ et $\sigma_s = 8.8$ mS/m avec le modèle Rev. Grunat *et al.* (2013) étudient des prélèvement de sol argileux et trouvent $n = 1 - 1.98$, $m = 1.88 - 2.24$ et $\sigma_s = 6.8 - 9.3$ mS/m. Contrairement à ces auteurs, notre évaluation de l'influence de la saturation se fait sur des faibles variations de saturation et on ne dispose pas d'informations supplémentaires comme la mesure à saturation ou un test d'Archie⁸. Ceci constraint peu le problème et induit des valeurs choisies assez arbitrairement.

8. Ce qui consiste à réaliser des mesures en milieu saturé et faire varier la conductivité du fluide

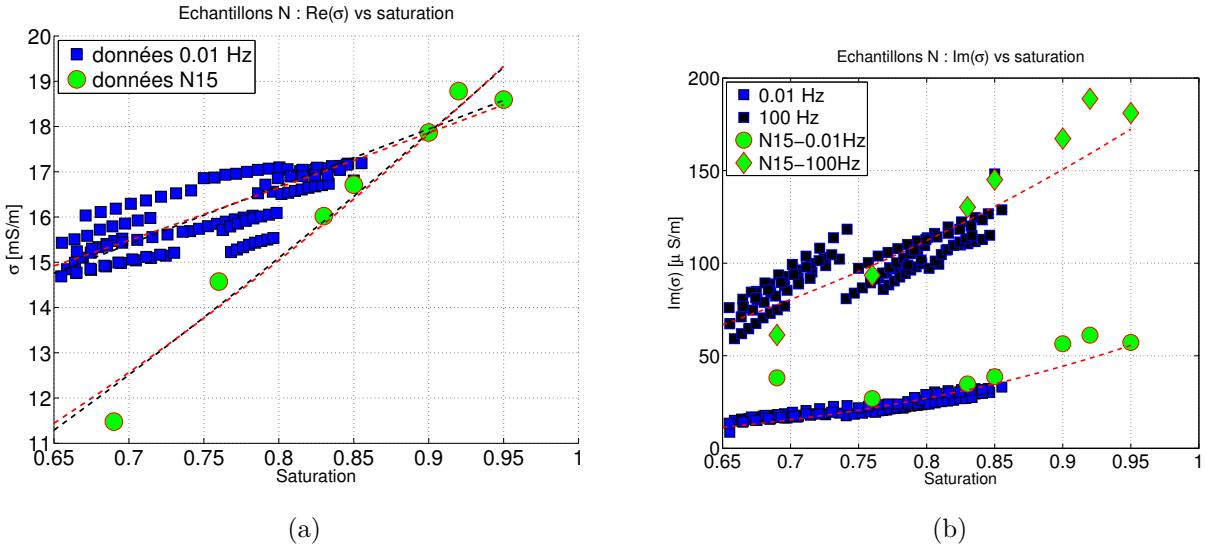


Figure 5.14 Influence de la saturation sur les échantillons N : régressions. (a) Modèles de W-S (pointillés noirs) et Rev (pointillés rouge) sur les données à 0.01 Hz; (b) régressions sur la partie imaginaire à deux fréquences différentes : 0.01 Hz et 100 Hz. L'échantillon N15 suit la même évolution que l'ensemble sauf pour les points à $s_w = 0.69$.

Selon le modèle POLARIS étendu aux milieux non saturés, on peut écrire :

$$\sigma'' = a \times s_w^b$$

La régression a été effectuée à deux fréquences : 0.01 Hz et 100 Hz. Pour chaque fréquence, les paramètres a et b sont obtenus à partir de tous les points disponibles. On vérifie la correspondance avec les mesures sur l'échantillon N15. Le tableau 5.5 résume les paramètres obtenus et la figure 5.14 montre les courbes correspondantes.

Tableau 5.5 Échantillons N : paramètres de modèles obtenus pour la variation de la partie imaginaire en fonction de la saturation et la correspondance de ce modèle avec les données de N15

	Groupe N			Correspondance avec N15 R^2
	$a \times 10^{-3}$	b	R^2	
σ_{10mHz}	0.068	4.2	0.93	0.65
σ_{100Hz}	0.196	2.5	0.84	0.84

5.4 Échantillons traités : Influence de la durée de cure et de la saturation

Une fois que tous les échantillons du groupe T furent passés dans la cellule au moins une fois, on a sélectionné les échantillons T15, T14, T8 et T9 pour réaliser un test sur la saturation. L'échantillon est remesuré en l'état puis la désaturation est réalisée à 20 °C par aération grâce à la ventilation de l'enceinte climatique (idem échantillon N15). Les figures 5.15 et 5.16 exposent d'une part l'influence de la cure et de l'autre celle de la saturation.

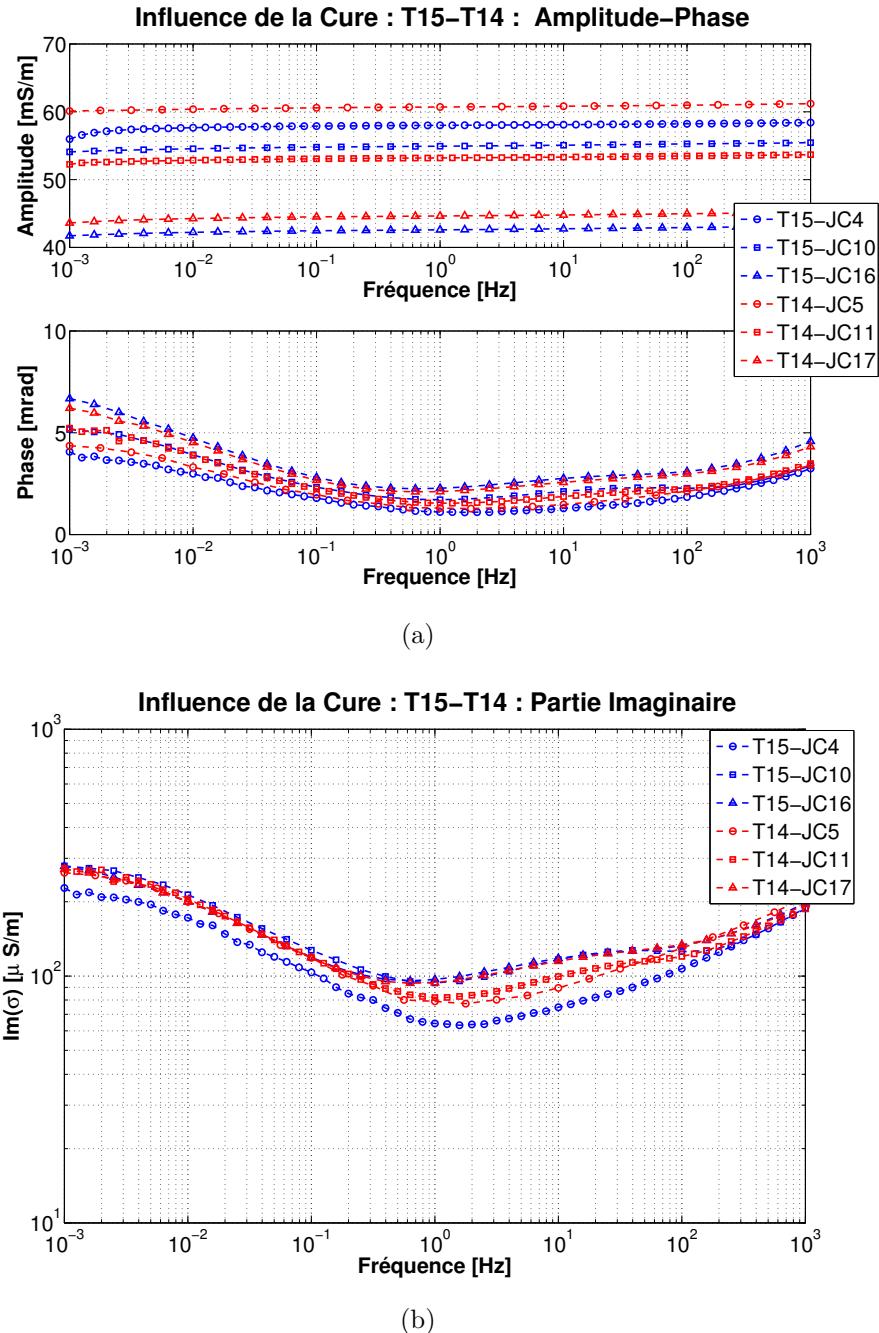


Figure 5.15 Influence de la durée de cure sur les échantillons T14 et T15.

La cure entraîne une augmentation de la phase et une déformation du spectre entre 1 Hz et 100 Hz. L'apparition d'une sorte de pallier entre 10 Hz et 100 Hz fait penser à la forme du spectre de certains échantillons naturels (N15, N14, N12, N10). Dans ces fréquences, la partie imaginaire et la phase augmentent au cours de la cure. Comme le milieu devient plus résistant, les effets à hautes fréquences deviennent plus importants avec la cure. À très basses fréquences, la phase augmente. Toutefois, la partie imaginaire autour de 1 mHz semble rester

stable et identique sur toutes les mesures (sauf pour la première mesure sur l'échantillon 15), ce qui suggère que l'augmentation de la phase en BF est uniquement due à la diminution de la partie réelle.

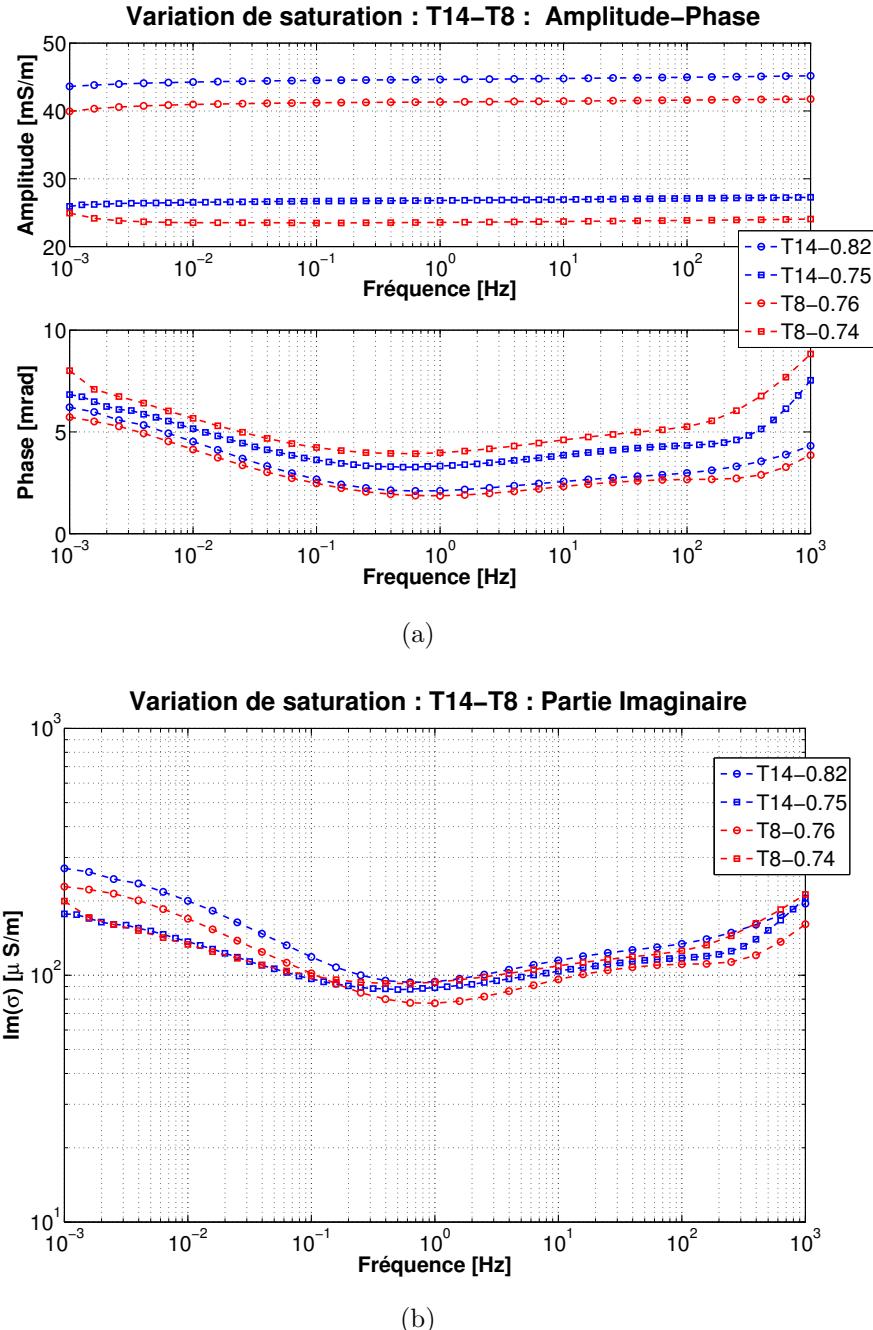


Figure 5.16 Influence de la saturation : échantillons T8 et T14

La cure et la saturation ont des conséquences très semblables sur le spectre de conductivité.

La désaturation augmente la phase sur toute la bande de fréquence. La première mesure, réalisée sur T9, montre une conductivité très faible et une phase *problématique* entre 1 mHz et 10 mHz. La mesure sur T9 indique que 3 h de mise à l'équilibre supplémentaires sont nécessaires. Ceci a été appliqué pour les échantillons T8, T14 et T15. L'allure de la phase de l'échantillon T15 désaturé n'est pas explicable compte tenu du comportement des autres échantillons. Sur les quatre échantillons testés, seuls T8 et T14 montrent des mesures exploitables sur toute la bande de fréquence (Figure 5.16).

En 12h de ventilation, on arrive à désaturer les échantillons d'environ 5%. Pendant la mesure, le niveau de saturation de l'échantillon (obtenu par la pesée avant et après) augmente à nouveau. On suppose que la désaturation est principalement réalisée sur les extrémités de l'échantillon. Les extrémités "asséchées" seraient alors plus propices à être "re-saturées" au contact des tranches d'agar que lors de leur premier passage dans la cellule après la fabrication.

De même que pour les échantillons naturels, on tente d'appliquer les modèles W-S et Rev sur la partie réelle à basse fréquence pour retrouver les paramètres n , m et σ_s . Sur la partie imaginaire, on extrait les paramètres a et b . Au total, 23 mesures ont été réalisées dont seulement 11 correspondent au premier passage dans la cellule. Pour obtenir les paramètres des modèles, on essaie d'utiliser l'intégralité des mesures (Figure 5.17).

Lors de la fabrication des échantillons traités, l'eau utilisée est de l'eau déionisée. On s'attend à ce que le fluide interstitiel soit chargé en ions suite aux réactions avec la chaux, le ciment et les particules argileuse. Pour estimer la conductivité σ_w à utiliser dans les modèles W-S et Rev, σ_w est tout d'abord considérée comme un paramètre de la régression dans le modèle W-S. Cette première étape donne une bonne correspondance entre le modèle calculé et les données avec $\sigma_w = 0.3$ S/m. Ceci est une valeur élevée mais pas irréaliste. Pour les besoins de l'exercice, on utilise une porosité moyenne de 0.37 dans le modèle ($\phi = 0.371 \pm 0.003$ sur l'ensemble des échantillons utilisés) sachant que cette valeur est soumise à des variations lors de la cure, probablement différentes d'un échantillon à un autre.

La figure 5.17a montre la partie réelle à 0.01 Hz et la figure 5.17b, la partie imaginaire à 0.01 Hz et 10 Hz. Le tableau 5.6 fournit les paramètres obtenus.

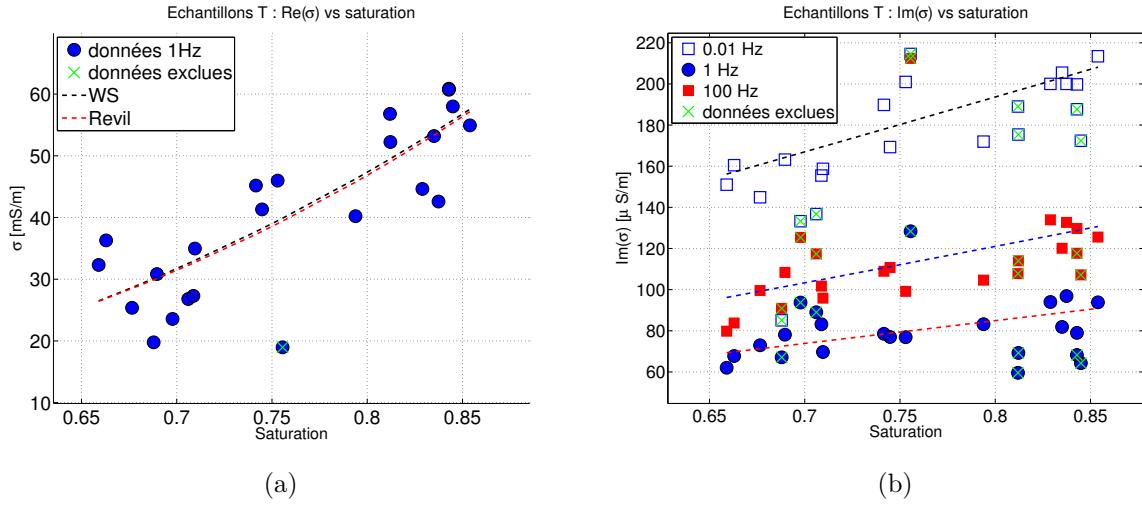


Figure 5.17 Observation des mesures sur le groupe T en fonction de la saturation. Pour la partie imaginaire, on utilise les mesures à 10 mHz, 1 Hz et 100 Hz qui semblent représentatives de l'évolution du spectre. Pour la partie réelle seule les mesures à 10 mHz sont utilisées car la variation en fréquence est faible. (a) σ' (mS/m) (b) σ'' .

Tableau 5.6 Échantillons traités : paramètres obtenus pour les modèles de partie réelle pour la partie imaginaire. Les perméabilités hydrauliques k_1 et k_2 sont données à titre indicatif en supposant respectivement des diamètres moyens $d = 20 \mu\text{m}$ et $d = 200 \mu\text{m}$

	WS	Rev		$a \times 10^{-3}$	b	R^2
m	1.22	1.22	10 mHz	0.248	1.1	0.77
n	3.03	3.29	1 Hz	0.107	1.04	0.65
σ_s	7.98	5.13	100 Hz	0.158	1.18	0.7
R^2	0.75	0.75				
F	3.36	3.36				
k_1	4.47×10^{-13}	4.47×10^{-13}				
k_2	4.47×10^{-11}	4.47×10^{-11}				

5.5 Décomposition de Debye

La variation de la conductivité en fonction de la fréquence ne s'identifie pas intuitivement à un modèle de type Cole-Cole. On choisit d'appliquer la décomposition de Debye (DD) sur les mesures. Le principale avantage de la DD est qu'elle fonctionne avec toute forme de spectre car elle considère une stricte juxtaposition des phénomènes de polarisation. Comme décrit

en annexe G, la DD permet d'extraire du spectre une constante de temps τ_{DD} et une chargeabilité totale M . On notera f_0 , la fréquence de relaxation telle que $\tau_{DD} = 1/(2\pi f_0)$ et la chargeabilité normalisée $M_n = M/\rho_0$. On utilise la DD dans son aspect le plus simple telle que décrite par Nordsiek et Weller (2008).

On choisit de réaliser la DD sur un échantillonnage de 1000 temps de relaxation compris entre 10^{-2} et 10^2 s pour les échantillons naturels et entre 10^{-2} et 10^4 s pour les échantillons traités. Ces limites hautes et basses sont déterminées après quelques essais. La décomposition de Debye produit une distribution de temps de relaxation associée à une distribution de chargeabilités (toutes les constantes de temps correspondant à une chargeabilité non nulle). On donne en exemples les données brutes et synthétisées sous la forme M vs τ et M_n vs τ dans le cas des mesures en désaturation des échantillons naturels (Figure 5.18) et pour le suivi de la cure des échantillons traités (Figure 5.19).

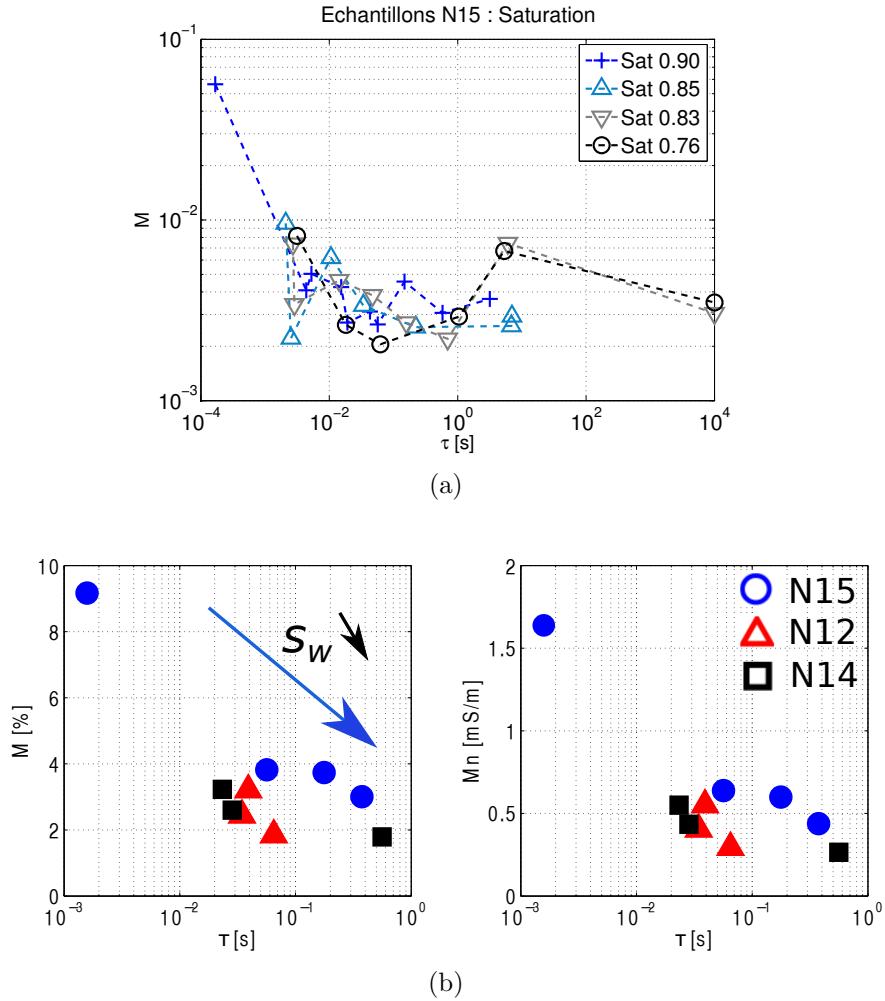


Figure 5.18 Exemple de décomposition de Debye sur échantillon naturels : cas de la désaturation du lot 5. (a) DD brute pour les mesures sur N15. (b) M vs τ et M_n vs τ obtenus pour les mesures du lot 5. La flèche indique le sens de la désaturation.

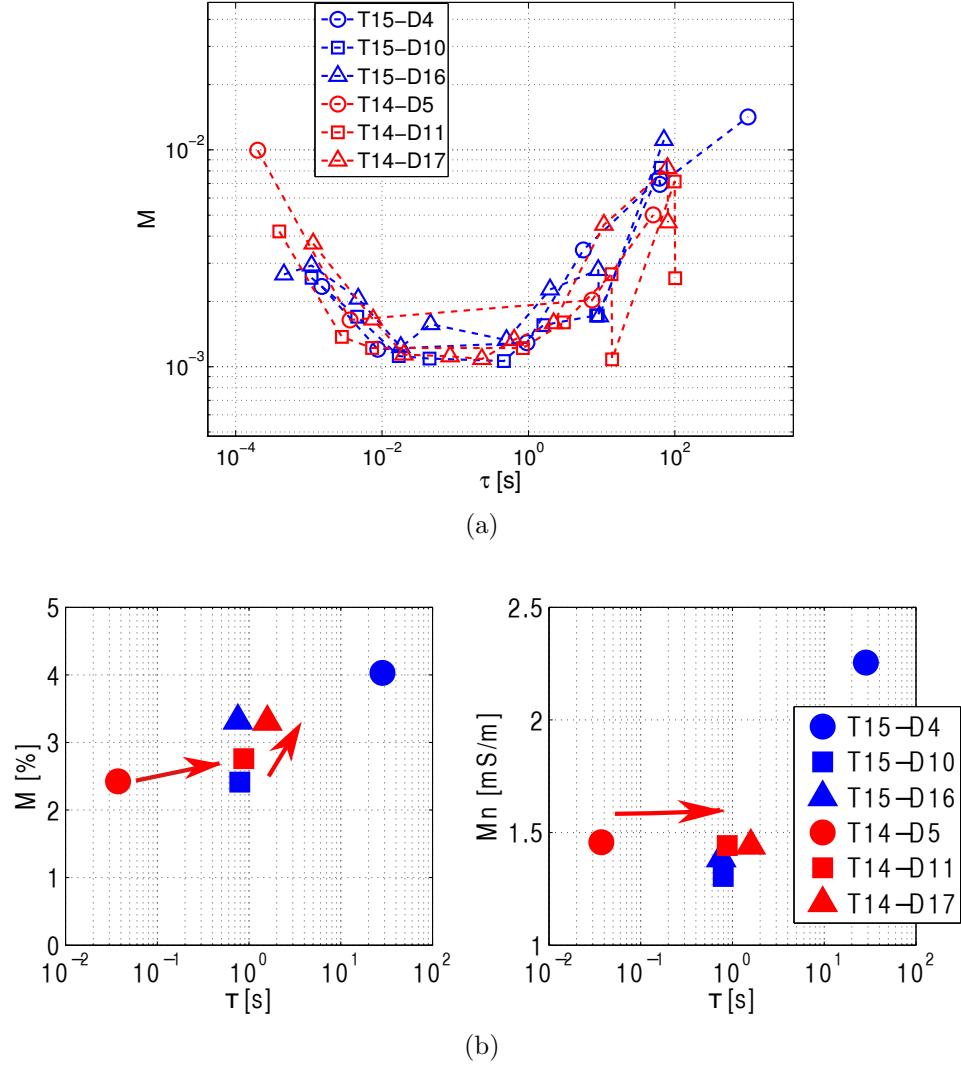


Figure 5.19 Exemple de décomposition de Debye sur échantillons traités : cas du suivi de la cure. (a) DD brute pour les mesures sur N15. (b) M vs τ et M_n vs τ obtenus pour les mesures sur T14 et T15. Les flèches indiquent l'évolution de la cure

Chargeabilité Expérimentale La DD pouvant être sujette à des erreurs numériques, on choisit d'utiliser une chargeabilité expérimentale comme paramètre comparatif telle que :

$$M_{exp} = \frac{(\sigma_{100Hz} - \sigma_{10mHz})}{\sigma_{100Hz}}$$

De même, on définit une chargeabilité expérimentale normalisée $M_{n,exp} = M_{exp}/\rho_0$.

La chargeabilité M obtenue par la DD représente une polarisabilité globale du milieu sur la totalité du spectre balayé. La chargeabilité expérimentale obtenue pour les échantillons N devrait être similaire à celle issue de la décomposition de DD, car la même bande de fréquence

est utilisée. Dans le cas des échantillons traités, une grande partie de l'information semble être comprise entre 1 mHz et 10 mHz, M_{exp} devrait donc être nettement inférieure à M . Si l'utilisation de M_{exp} permet d'observer les mêmes tendances que M , elle peut être une variable plus simple et plus rapide à acquérir⁹.

5.5.1 Chargeabilité versus saturation

De même que pour les parties réelles et imaginaires, on choisit d'exposer les résultats de la DD en fonction de la saturation estimée.

Pour le groupe N, les lots d'échantillons naturels semblent bien identifiables entre eux, mis à part l'échantillon 10 du lot 4 (triangles magenta sur la figure 5.20) qui est confondu avec le lot 1 (en bleu). Pour le groupe T, les chargeabilités d'un même lot sont très comparables entre elles sauf pour l'échantillon T1 (Figure 5.21).

D'une façon générale, les chargeabilités expérimentales suivent les mêmes tendances que les chargeabilités issues de la décomposition de Debye. Toutefois, les chargeabilités expérimentales semblent plus stables. Par exemple, la valeur de M obtenue pour T15 le 5ème jour de cure ne correspond pas, ni à celle de l'échantillon T14 le 6ème jour, ni à la tendance générale, contrairement à M_{exp} . De même alors que M et M_n pour l'échantillon N14 (triangles pleins rouges sur la figure 5.20) montrent une sorte de discontinuité dans la série de mesure, M_{exp} et $M_{n,exp}$ (triangles vides rouges) montrent une évolution monotone avec la saturation.

9. On notera que M_{exp} est un PFE entre les fréquences 10 mHz et 100 Hz. On gardera le terme *chargeabilité expérimentale* qui image mieux le but recherché.

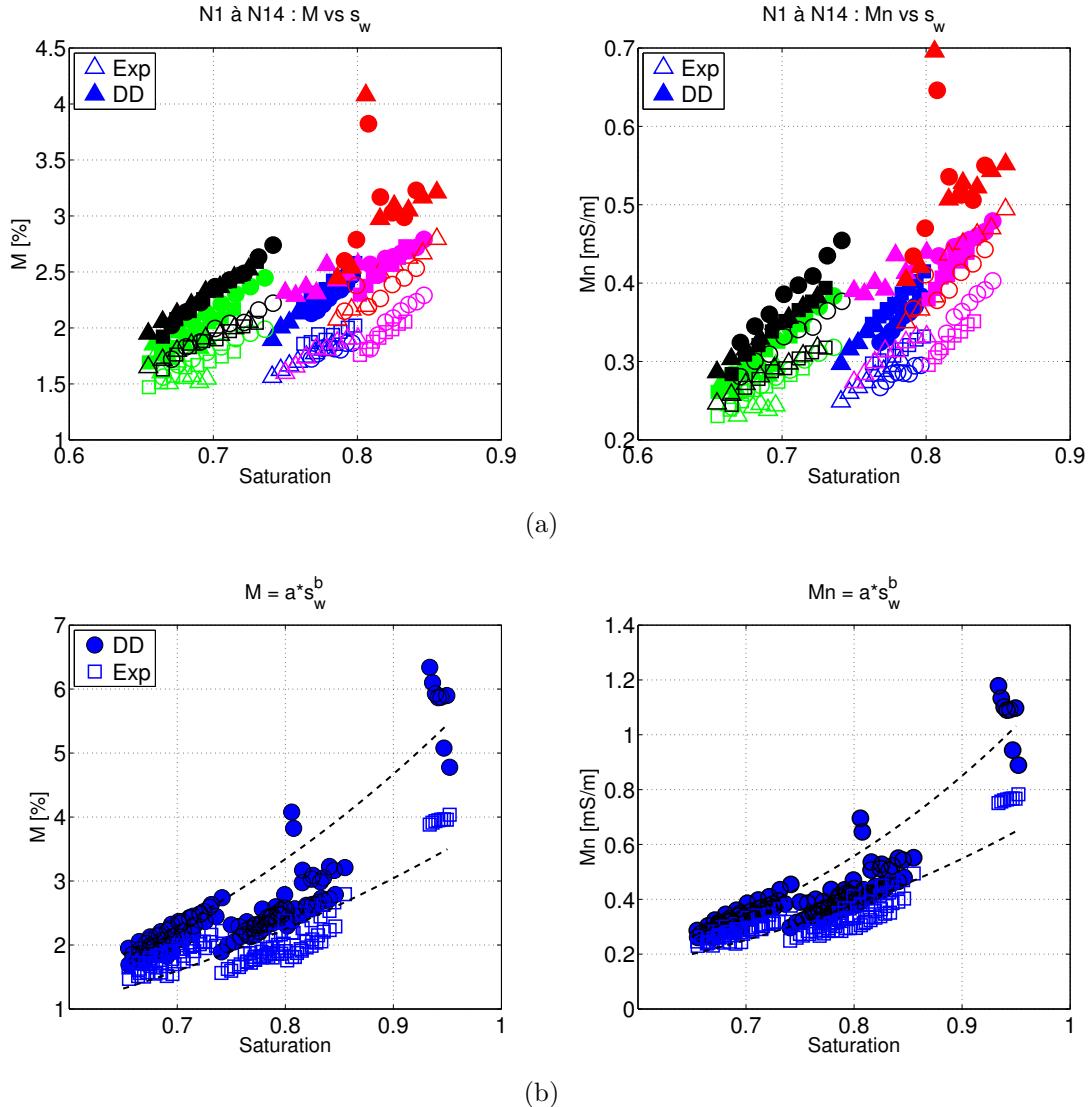


Figure 5.20 Chargeabilité en fonction de la saturation : échantillons N. Les marqueurs pleins correspondent à M et M_n et les marqueurs vides à M_{exp} et $M_{n,exp}$.

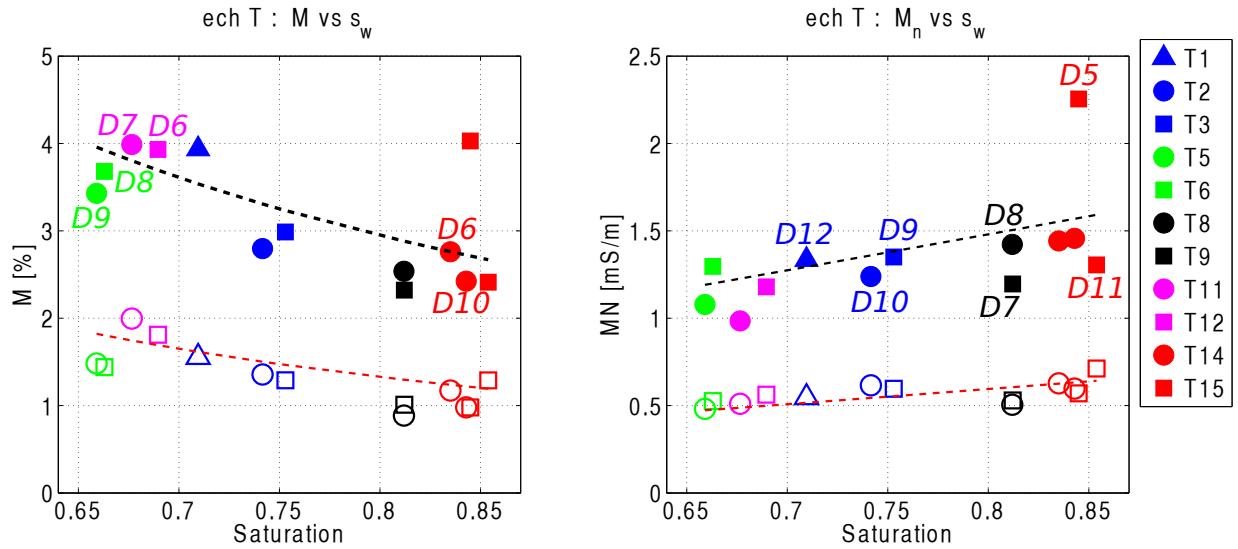


Figure 5.21 Chargeabilités en fonction de la saturation : échantillons T. Les marqueurs pleins correspondent à M et M_n et les marqueurs vides à M_{exp} et $M_{n,exp}$. D# indique la durée de cure au moment de la mesure.

Pour les deux groupes, les chargeabilités normalisées montrent peu ou pas d'augmentation avec l'augmentation du degré de saturation. Au contraire, les chargeabilités M montrent des tendances opposées entre les groupes. M est plus importante pour les échantillons naturels à forte s_w , alors que les échantillons traités avec les plus faibles niveaux de saturation possèdent les plus fortes chargeabilités.

Pour les échantillons naturels, on a une augmentation de M avec la saturation contrairement aux échantillons traités dont la chargeabilité décroît avec la saturation. Revil *et al.* (2012) proposent $M(s_w) \approx M(s_w = 1)s_w^{-n}$, où M est la chargeabilité définie dans le modèle Cole-Cole. Ils s'appuient sur les résultats expérimentaux de Titov *et al.* (2004) sur un sable de silice possédant un exposant de saturation $n = 1.3$ et une porosité moyenne de 44%. Alors que les échantillons naturels montrent une tendance inverse, les échantillons traités pourraient suivre ce type de loi.

Pour les deux groupes, on vérifie l'existence d'une relation entre la chargeabilité et la saturation telle que $M \propto s_w^b$. Les résultats de cette régression sont exposés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 Paramètres de régression obtenus pour les chargeabilités des échantillons N et T. Pour les échantillons T, on utilise deux jeux de données.

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
Groupe N	M	6.3	2.84	0.77
	Mexp	3.99	2.57	0.73
	Mn	1.24	3.58	0.82
	Mnexp	0.76	3.1	0.78
Groupe T	M	0.021	-1.52	0.54
	Mexp	0.0092	-1.63	0.34
	Mn	1.9×10^{-3}	1.12	0.3
	Mnexp	0.77×10^{-3}	1.18	0.54
Groupe T (premiers passages)	M	0.017	-2.04	0.76
	Mexp	0.0065	-2.36	0.71
	Mn	1.6	0.74	0.34
	Mnexp	-	-	-

Sur les échantillons T, les régressions pour les chargeabilités expérimentales sont associées à des coefficients de détermination faibles. Un régression polynomiale d'ordre 1 serait tout aussi appropriée. Il est particulièrement intéressant de constater que les exposants trouvés pour M et M_{exp} sont proches. Les modèles de W-S et Rev en conductivité ont permis de définir précédemment un facteur $n = 3 - 3.3$. Si on considère uniquement les première mesures sur les échantillons, les paramètres b obtenus pour M et M_{exp} sont compris entre -2.4 et -2. Les fortes valeurs de n peuvent être interprétées comme une phase fluide déconnectée (Breede *et al.*, 2011).

5.5.2 Observation de la période de relaxation τ

Groupe N

Les périodes obtenues pour le groupe N sont globalement comprises entre 0.01 et 0.1 s, soit f_0 entre 1.6 et 16 Hz (Figure 5.22). Ce qui est cohérent avec les zones d'infexion sur la phase et la partie imaginaire observées dans la mesure. τ semble diminuer avec la saturation jusqu'à $s_w = 0.8$ puis la tendance semble s'inverser.

Il n'y a pas de dépendance clairement identifiable entre les périodes de relaxation et la saturation pour la fourchette de degrés de saturation balayée.

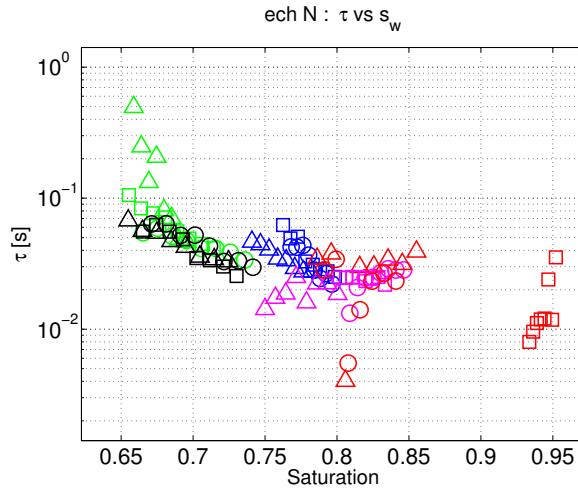


Figure 5.22 τ en fonction de la saturation pour les échantillons N

Group T

La figure 5.23 montre les τ obtenus pour les échantillons traités en fonction de la saturation de mise en place. Les échantillons traités à plus forte saturation montrent une période τ plus faible. Cependant, les constantes de relaxation obtenues après la désaturation sur T14 et T15 sont proches de celles obtenues avant la désaturation.

Les valeurs pour les échantillons T14 et T15 semblent indiquer que la période de relaxation n'est pas influencée par la durée de cure ou par la désaturation. La figure 5.24 expose τ en fonction de la durée de cure pour tous les échantillons ayant pu être mesurés à plusieurs jours d'intervalle. Seul l'échantillon T12 suit s'accorde avec les résultats sur T14 et T15.

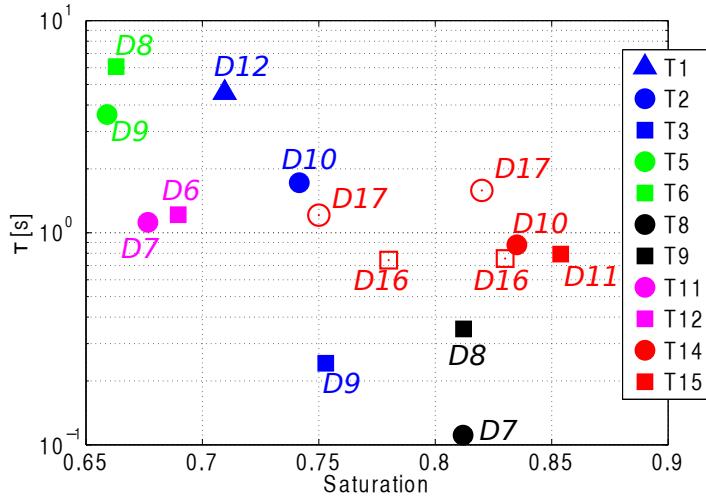


Figure 5.23 τ en fonction de la saturation pour les échantillons T. D# indique la durée de cure au moment de la mesure. On a ajouté en symboles vides les périodes de relaxation de T15 et T14 à différentes durées de cure et pour la mesure en désaturation.

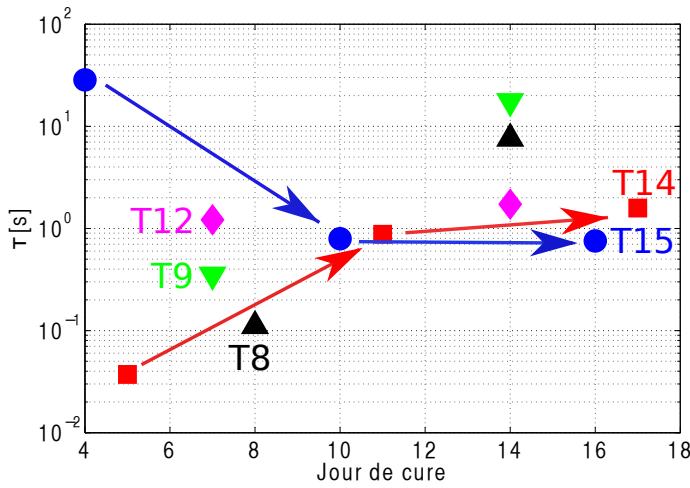


Figure 5.24 Influence de la durée de cure sur la période de relaxation.

5.5.3 Distribution de la taille des pores

Florsch *et al.* (2014) ont publié un code Matlab permettant d'obtenir la distribution des temps de relaxation, ce qui permet de déduire la distribution de la taille des pores à partir de la formule suivante : $r = \sqrt{vD_i\tau}$ avec v un coefficient ($v = 2$ dans la formule de Schwarz) et D_i le coefficient de diffusion. On utilisera $D_i = 1.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Revil et Glover, 1998). Le code permet d'appliquer plusieurs types de décomposition. Après quelques essais, c'est la décomposition de type Debye qui donne la meilleure correspondance avec les mesures. Dans

la plupart des cas la phase est mal résolue dans les basses fréquences¹⁰.

Si on applique le procédé aux mesures faites sur l'échantillon N15 à différents degrés de saturation, on obtient un "schéma" d'évolution du réseau poreux avec la désaturation (Figure 5.25). On observe la disparition progressive de la contribution des pores compris entre 10^{-7} et 10^{-5} m. La solution n'est pas fiable pour les basses fréquences et la distribution des temps de relaxation n'est probablement pas bonne pour $\tau > 1$ s (soit $r > 10^{-4}$ m).

On applique la même procédure pour les échantillons traités. La partie en basses fréquences est systématiquement mal reconstruite par le modèle. La figure 5.26 montre une sorte de lissage de la distribution des tailles de pores avec le temps.

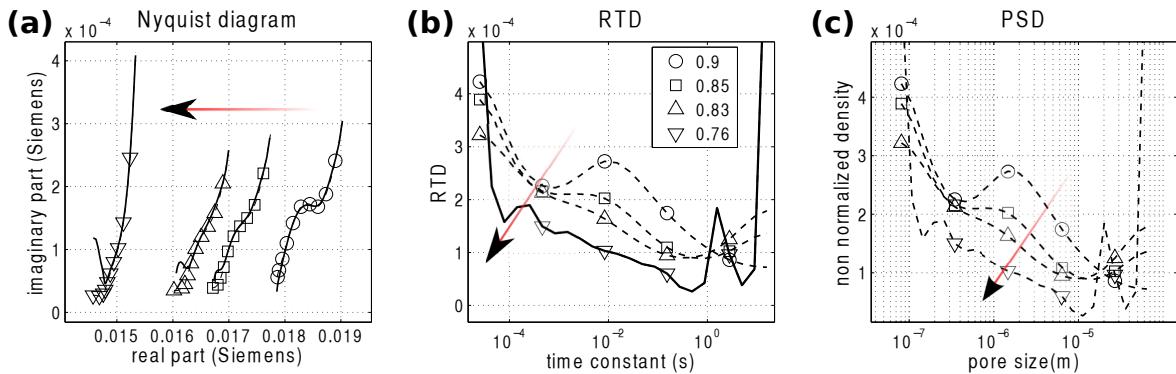


Figure 5.25 Évolution de la RTD dans le cas de la désaturation de N15 (a) Diagramme de Nyquist : modèle (ligne noire) et données (symboles). Les données sont sous-échantillonnées sur la figure. La flèche indique la désaturation de 0.9 à 0.75. (b) RTD (c) PSD estimée.

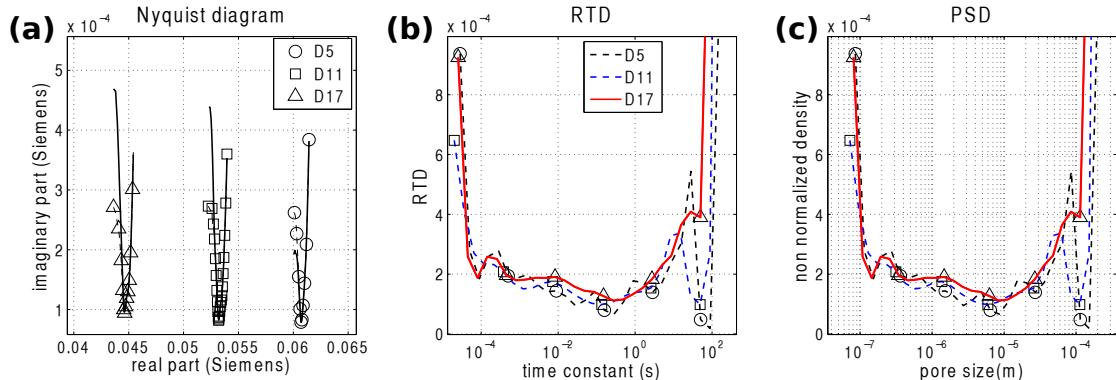


Figure 5.26 Évolution de la RTD dans le cas de la cure de T14 : jours 5 (D5), 11 (D11) et 17 (D17). (a) Diagramme de Nyquist (b) RTD (c) PSD.

10. On aurait pu essayer d'utiliser les décompositions brutes précédentes pour obtenir la distribution de pores. Cependant le code fourni par Florsch *et al.* (2014) est plus développé et ergonomique (pour valider les inversions entre autre) que celui utilisé précédemment pour la simple obtention de M , M_n et τ .

On peut regarder les résultats à la lumière de valeurs comparatives. Pour la fréquence de 10 Hz, soit une constante de relaxation d'environ 16 ms, la formule $r = \sqrt{2D_i\tau}$ donne $r = 9 \mu\text{m}$. On peut aussi évaluer la taille de pores à partir d'un diamètre moyen des grains :

$$\frac{1}{r} = \frac{2m(F - 1)}{d}$$

Pour $d = 20 \mu\text{m}$, $m = 1,35$, $\phi = 0.35$, $F = 4,12$, ceci donne une dimension de pores de $r = 2,4 \mu\text{m}$.

Enfin, le paramètre de pore δ_p peut être défini à partir de la porosité et du diamètre moyen des grains d (Boadu et Owusu-nimo, 2010) :

$$\delta_p = \frac{\phi d}{3(1 - \phi)}$$

On obtient $\delta_p = 3.3 \mu\text{m}$, avec $d = 20 \mu\text{m}$ et $\phi = 0.35$.

5.6 Analyse

5.6.1 Synthèse

Les études géotechniques dans le cadre des travaux de terrassement se basent sur la connaissance du terrain en place pour décider du traitement à appliquer au matériau. Une fois le matériau en place, il faut pouvoir évaluer l'état du compactage selon l'OP, et dans le cas des sols traités, si le traitement est efficace. Dans ce dernier chapitre, on a observé la réponse PPS d'échantillons naturels et de leurs équivalents traités. La figure 5.27 rappelle les propriétés des différents lots compactés par groupe d'échantillon. Compte tenu de la faible proximité obtenue avec l'OP lors de la mise en place des échantillon, on ne peut évaluer le potentiel de la PPS à discerner des états de compactage proche de l'OP. Cependant certains résultats montrent un potentiel pour l'application de la PPS à la caractérisation des sols traités.

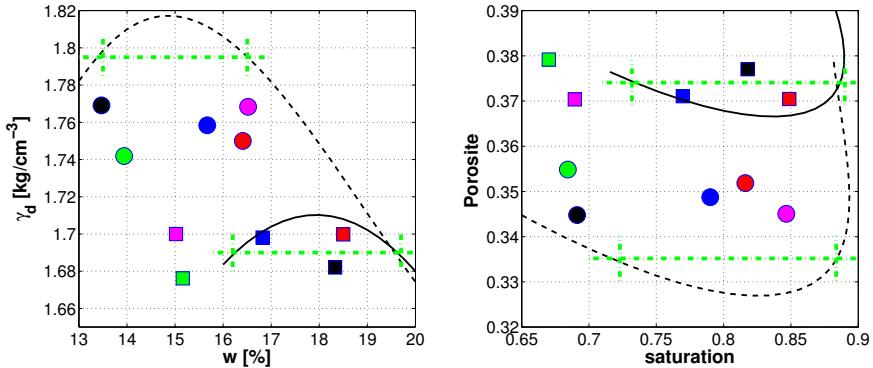


Figure 5.27 Caractéristiques des différents lots pour le sol naturel (cercles) et pour le sol traités (carrés). À gauche : dans le plan Proctor ; à droite : dans le plan (s_w, ϕ) . Les courbes noires représentent les courbes proctor respectives du sol naturel (en pointillé) et du sol traité (courbe pleine). Les objectifs théoriques de compactage à $0.9 \times w_{OP}$ et $1.1 \times w_{OP}$ sont affichés en lignes pointillées vertes. Les objectifs de mise en place annoncés en début de chapitre n'ont pas été atteints exactement.

Les principales observations sur la réponse PPS de chaque groupe sont les suivantes :

1. Groupe N :

- Un seul phénomène en fréquence observé, autour de 10 Hz ;
- La désaturation fait décroître la phase et la partie imaginaire ;
- La saturation fait croître la phase et la partie imaginaire.

2. Groupe T :

- Deux phénomènes en fréquence observés, l'un vers les milliHerz, l'autre entre 1 et 100 Hz ;
- La désaturation fait croître la phase et décroître la partie imaginaire ;
- La cure a un effet semblable à la désaturation si on observe la phase ;
- La cure n'influence pas la partie imaginaire aux basses fréquences.

On a appliqué la décomposition de Debye pour tenter d'obtenir d'autres tendances sur la chargeabilité M et la constante de temps τ (ou la fréquence associée f_0) pouvant permettre de rattacher les groupes à des comportements présents dans la littérature. On a aussi calculé des chargeabilités expérimentales M_{exp} pour évaluer si on pouvait éviter de balayer l'entièvre bande de fréquence.

Les chargeabilités expérimentales montrent les mêmes tendances que les chargeabilités issues de la décomposition de Debye, avec des valeurs systématiquement plus faibles (Figure 5.28). Ceci est du au fait que 10 mHz et 100 Hz ne sont pas vraiment les limites DC et HF de la conductivité. M_{exp} présente l'avantage de ne pas être soumise à l'utilisation d'un algo-

rithme et de pouvoir être extraite de seulement deux points de mesure obtenus dans des durées raisonnables (Figure 5.28). Les chargeabilités normalisées ne montrent pas de variations particulières avec la saturation. L'observation de $M_{n,exp}$ pour les échantillons T semble montrer un maximum pour les échantillons du Lot 1, voire le début d'un plateau. On peut faire un faible rapprochement avec la tendance observée par (Titov *et al.*, 2004, leur fig.8). Les échantillons N, quant à eux, montrent une légère augmentation de $M_{n,exp}$ et M_n avec la saturation. M et M_{exp} augmentent pour les échantillons N et diminuent pour les échantillons T avec l'augmentation de la saturation. Plus le milieu T est saturé, moins il est polarisable alors que le milieu N est polarisable en condition de fortes saturations.

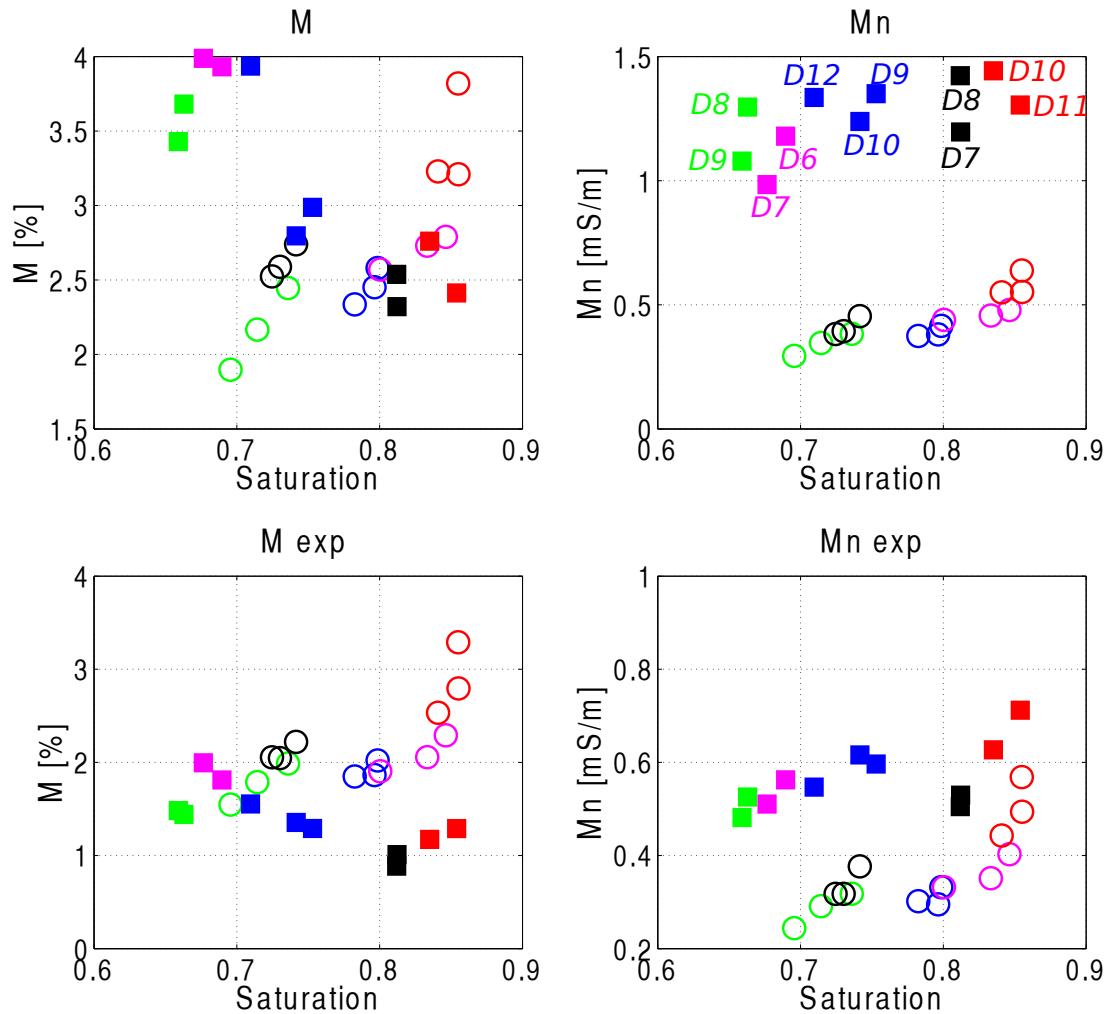


Figure 5.28 M , M_{exp} , M_n , $M_{n,exp}$ pour tous les échantillons de l'étude. Les échantillons N sont représentés par des cercles et les échantillons T sont représentés par des carrés. Les couleurs distinguent les différents lots : lot 1= bleu, lot 2=vert, lot 3=noir, lot 4=magenta, lot 5=rouge.

L'observation de f_0 obtenue par la décomposition de Debye donne des tendances différentes pour les deux groupes. La variation est très faible au sein du groupe N, $f_0 = 11.6 \pm 3.3$ Hz, alors qu'elle varie fortement au sein du groupe T. Pour ce groupe, f_0 semble uniquement influencée par la saturation, une fois la première semaine de cure passée. D'après les résultats de Binley et Kemna (2005) et de Schmutz *et al.* (2010) et Revil (2012), on s'attendait à une augmentation de f_0 avec la diminution du degré de saturation. f_0 suit nettement la tendance inverse pour les échantillons traités. Toutefois, f_0 n'est pas la fréquence d'un pic de phase, donc la comparaison avec les autres études n'est pas nécessairement valide.

La période de relaxation moyenne (ou la fréquence f_0) n'est pas nécessairement représentative dans le cas de la DD. Elle peut l'être pour le groupe N qui ne montre qu'un seul phénomène en fréquence. f_0 est alors une sorte de fréquence "centrale". Pour les échantillons traités, deux phénomènes en fréquence sont visibles, ce qui ne peut a priori pas être représenté par une unique fréquence.

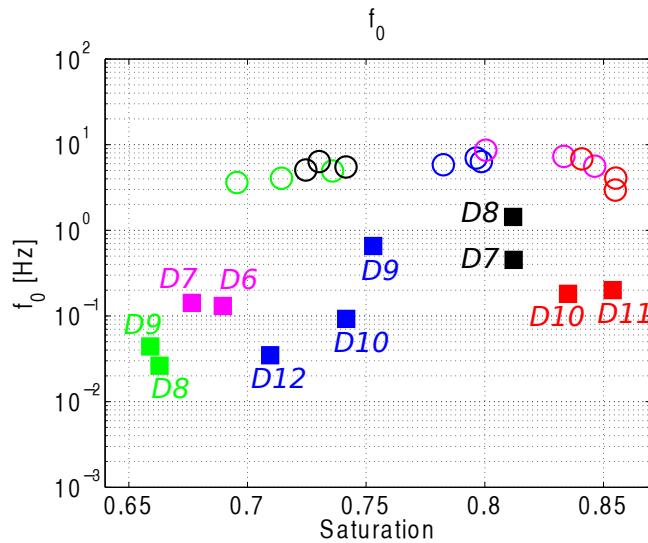


Figure 5.29 f_0 pour tous les échantillons de l'étude. Les échantillons N sont représentés par des cercles et les échantillons T sont représentés par des carrés. Les couleurs distinguent les différents lots : lot 1=bleu, lot 2=vert, lot 3=noir, lot 4=magenta, lot 5=rouge. D# indique la durée de cure pour les échantillons traités.

5.6.2 Mécanismes

Si on observe uniquement la partie réelle et la partie imaginaire, les échantillons naturels et les échantillons traités montrent la même dépendance avec la saturation. Les modèles de Waxman et Smits (1968) et de Jougnot *et al.* (2010) (modèle dit Rev. dans ce chapitre) peuvent s'appliquer à nos mesures, mais les paramètres obtenus ne sont pas particulièrement

contraints car la plage de saturation est faible et on manque d'informations connexes. Comme les écarts de porosité sont faibles entre les échantillons, on a considéré une porosité moyenne par groupe¹¹.

Pour les deux groupes, la partie imaginaire à fréquence choisie semblent suivre une loi telle que $\sigma'' \approx as_w^b$, avec $a > 0$ et $b > 0$. Cependant, l'amplitude de la phase des échantillons naturels augmente avec la saturation et celle des échantillons traités décroît. Le modèle de Schmutz *et al.* (2010) prévoit une augmentation de la phase avec la désaturation et ceci est aussi observé expérimentalement par Jougnot *et al.* (2010), Breede *et al.* (2011) et Ulrich et Slater (2004). Au contraire, Ghorbani *et al.* (2008) observent une chute de phase avec l'infiltration d'eau et Binley *et al.* (2010) n'observent pas de tendance monotone de l'évolution de la phase en fonction de la saturation.

On définit l'amplitude de la phase à saturation $\varphi_s \approx \frac{\sigma''_{sat}}{\sigma'_{sat}}$ car $\sigma'' \ll \sigma'$ (ce qui est validé dans notre situation). Supposons très simplement que la partie réelle de la conductivité varie en fonction de la saturation avec un exposant n : $\sigma'(s_w) = \sigma'_{sat}s_w^n$ et la partie imaginaire avec un exposant p : $\sigma''(s_w) = \sigma''_{sat}s_w^p$. Si la phase diminue lorsque le milieu désature, cela peut signifier que la partie imaginaire est principalement affectée par la désaturation et $p > n$. Si la phase augmente lors de la désaturation, cela donnerait $p < n$. La construction du modèle Schmutz *et al.* (2010) donne $n = p - 1$. L'exposant p ici est bien évidemment lié à l'exposant b obtenu précédemment pour la partie imaginaire à fréquence fixe. Pour le sol naturel, on a effectivement trouvé des exposants p supérieurs à n et inversement pour le milieu traité.

Echantillons naturels

Le sol naturel est un limon composé de moins de 25% de particules sableuses. D'après les assemblages proposés par Holtz *et al.* (1991), on suppose que les particules de limon s'agglomèrent entre elles et autour des grains de sable pour donner deux types de porosité : une porosité "fermée" à l'intérieur des agglomérats de particules fines et dont le réseau de pores est faiblement affecté par la désaturation, et une porosité "ouverte" qui est plus affectée par la désaturation (Ferber, 2005). Dans la structure compacte, les agrégats sont en contact et forment une matrice conductrice (Figure 5.30).

11. Les écarts de porosité sont inférieurs à la précision des balances utilisées pour faire l'estimation de la porosité : précision à 0.01 g.

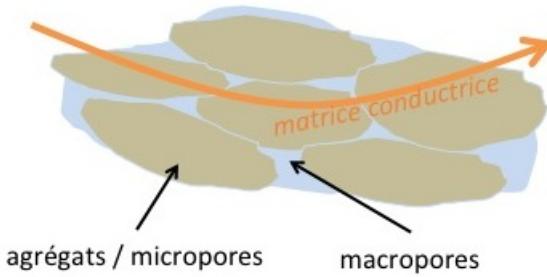


Figure 5.30 Représentation schématique de la structure des échantillons naturels. La flèche schématise le passage du courant à travers les grains en contact

Lorsque le degré de saturation diminue, on suppose que la conduction à travers les agrégats en contact est inchangée. La conduction dans les pores et les phénomènes interfaciaux diminuent. La faible variation de f_0 en fonction de la saturation pourrait signifier que les dimensions entrant en jeu dans le phénomène de polarisation sont peu sensibles à la variation de saturation. Si on considère un diamètre de pores de 2 μm et $D_i = 1.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, on retrouve une fréquence de 10 Hz.

Sur une large base de donnée, Kruschwitz *et al.* (2010) trouvent que certains échantillons avec une forte surface spécifique par volume de pores $S_{por} > 10 \mu\text{m}^{-1}$ et un faible diamètre de pores ($< 10 \mu\text{m}$) ne montrent pas de relations entre la constante de temps et le diamètre des pores. Ils proposent que la constante de temps de ces milieux est dominée par des réseaux de diffusion connectés, ce qui a aussi pour conséquence d'aplatir le spectre en fréquence. Scott et Barker (2005) expliquent ce manque à la relation entre la constante de relaxation et S_{por} par la forte teneur en limon, causant l'agglomération des particules en bloc. S_{por} est très grande mais la surface ne contribue pas car elle n'est pas située sur les principaux passages du courant. On peut évaluer S_{por} pour le groupe N à partir de la formule suivante (Boadu et Owusu-nimo, 2010)

$$S_{por} = \frac{1 - \phi}{\phi} S_{sa} \gamma_s$$

Pour les lots d'échantillons naturels, $S_{sa} \approx 4 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\phi \approx 0.35$, soit $S_{por} \approx 20 \mu\text{m}^{-1}$. Comme le diamètre de pores évalué est de l'ordre du micromètre, les hypothèses de Kruschwitz *et al.* (2010) et Scott et Barker (2005) peuvent probablement s'appliquer.

Echantillons traités

Lorsque la chaux est ajoutée au mélange humide de sol, elle consomme rapidement des molécules d'eau et provoque la flocculation des particules faisant passer le milieu d'un aspect

plastique à un aspect grumeleux. La chaux élève aussi le pH du milieu, ce qui stimule la réaction avec le ciment. Les produits de réactions (des silicates et aluminaux de calcium hydratés) enrobent et lient les grains entre eux. La porosité est transformée par la formation et l'extension de ces hydrates (Figure 5.32).

Lorsque la préparation est compactée, la structure finale est composée de grumeaux liés par une pâte de ciment (Figure 5.31a). Au microscope (Figure 5.31b), les grumeaux présentent les mêmes caractéristiques que le sol naturel¹².

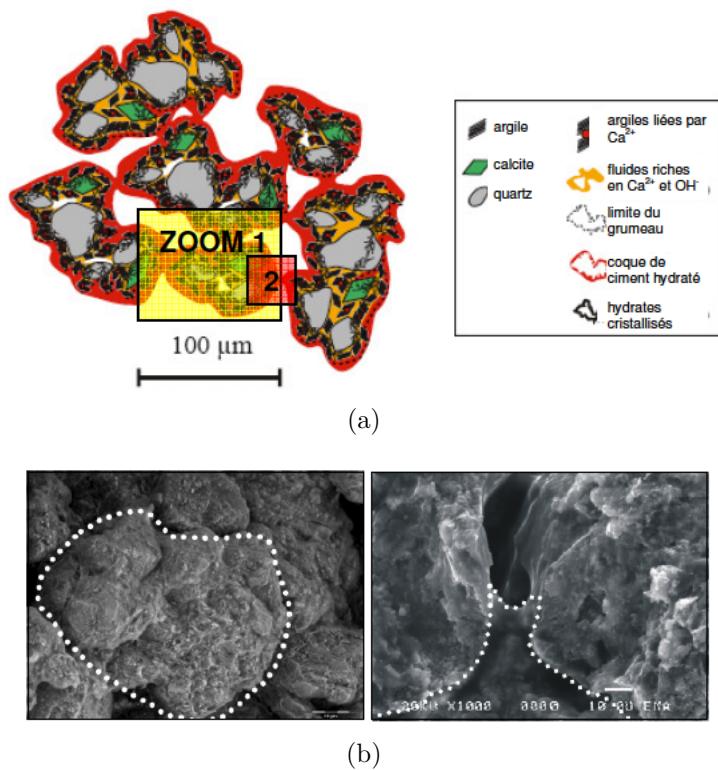


Figure 5.31 Structure d'un limon traité à la chaux et au ciment (a) Représentation schématique. (b) Observation au microscope d'un limon traité à 1% chaux et 5% de ciment. à gauche, Zoom 1 : observation du grumeau ; à droite , Zoom 2 : coque de ciment liant les grumeau (repris de Saussaye, 2012, fig. 7 et fig.8, p.38).

12. La thèse de Saussaye (2012) fournit une description complète des réactions dues aux traitements appliqués au sol ainsi que la description de la micro-structure dans l'échantillon final.

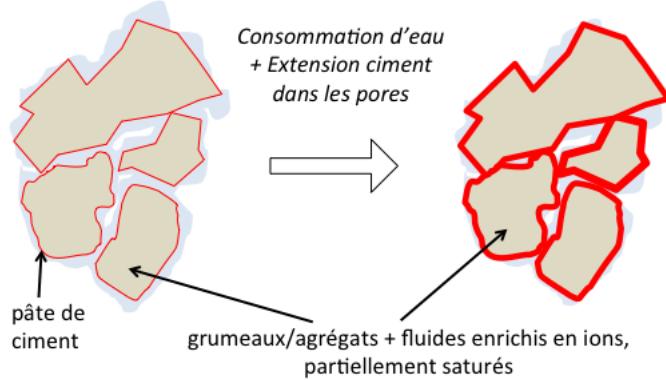


Figure 5.32 Représentation schématique de la structure des échantillons naturels.

Les grumeaux enrobés par la pâte de ciment ne sont pas nécessairement saturés et l'électrolyte des micropores se charge en ions à cause des différentes réactions. On peut supposer que les grumeaux ne sont pas influencés par la désaturation par ventilation car les hydrates qui les entourent retiennent les particules d'eau. Dans les premiers temps de la réaction, l'agglomérat peut probablement être vu comme un grain conducteur enrobé d'une pâte conductrice.

On suppose que la conduction est faite en parallèle par les pores connectés partiellement saturés et par la matrice conductrice constituée des grumeaux enrobés d'hydrates.

L'effet BF observé sur la phase et la partie imaginaire est aussi rapporté par Titov *et al.* (2010) et Kruschwitz *et al.* (2010) pour des milieux avec des faibles tailles de pore. Deux mécanismes sont spéculés (résumés par Bücker et Hordt, 2013) : (1) dans les matériaux avec une forte surface spécifique, où la mobilité ionique de l'EDL est faible par rapport à celle de l'électrolyte libre, l'existence d'une longue surface de diffusion peut venir diminuer la fréquence de relaxation ; (2) les pores restreints connectés peuvent être vus comme une longue zone de membrane, ce qui peut conduire à de longues fréquences de relaxation.

Observé sur la partie imaginaire, l'effet BF est inchangé avec la cure. Les longues surfaces de diffusion évoquées par Bücker et Hordt (2013) pourraient être associées à la membrane d'hydrates de ciment recouvrant les grumeaux.

Électrolyte

Les échantillons dé-saturent grâce à la ventilation. À priori seules les molécules d'eau s'échappent et les ions restent. La concentration des ions augmente car le volume de solvant disponible est diminué. La conductivité de l'électrolyte est censée augmenter en même temps que le milieu dé-sature. Par exemple, pour un échantillon de saturation initiale $s_w = 0.9$ désaturé à $s_w = 0.6$, avec $\sigma_{w,ini} = 70 \text{ mS/m}$, on évalue approximativement une augmentation de conductivité de $+3.5 \text{ mS/m}$ en utilisant un simple de formule de dilution $c_1 s_1 = c_2 s_2$. Ceci ne considère pas

les interactions avec les argiles pouvant augmenter la conductivité de l'électrolyte. La DCE est réduite avec l'augmentation de la conductivité.

On a négligé le possible largage d'ions dû à l'interaction entre l'électrolyte, comme dans le cas de Grunat *et al.* (2013), en utilisant la valeur de conductivité initiale de l'électrolyte. En pratique, la conductivité de l'électrolyte des pores au moment de la mesure sera donc plus élevée que la conductivité initiale (sortie du robinet).

5.7 Conclusion

Que ce soit pour le groupe N ou le groupe T, on ne peut que spéculer sur l'évolution de la conductivité et sur la microstructure. En particulier pour les échantillons traités, l'ajout de la chaux et de ciment modifie fondamentalement la microstructure du milieu et cela se répercute sur la réponse PPS. Les tests complémentaires qui pourraient permettre d'améliorer notre interprétation seraient :

- Des mesures à saturation : pour déterminer correctement les facteurs de forme et la porosité connectée ;
- Des mesures à des niveaux de saturation plus faibles : pour évaluer de façon plus certaines les paramètres des modèles Waxman& Smith et Rev ;
- Des prélèvements de fluide interstitiel (en particulier pour les échantillons traités) ;
- Des mesures BET ou MICP pour déterminer les dimensions du réseau poreux ;
- La caractérisation minérale du limon (CEC, microscope à balayage) ;
- Des niveaux de compactages à différentes porosités : les écarts de porosité sont faibles entre les échantillons et il est difficile d'évaluer son influence.

Cette expérimentation s'est déroulée avec une contrainte de temps forte (7 semaines). Toutefois, ces premiers résultats montrent : (1) les réponses du sol naturel et de son équivalent traités sont fortement différentes, (2) les variations de saturation, même faibles, fournissent des différences observables et dissociables par la mesure (3) la chargeabilité expérimentale définie par la mesure de l'amplitude à deux fréquences sous estime celle issue de la décomposition de Debye mais suit les mêmes tendances et elle est plus facile à obtenir ; (4) a priori on peut suivre l'évolution du traitement des échantillons traités avec la PPS.

CHAPITRE 6 CONCLUSION GÉNÉRALE

La recherche d'alternatives aux méthodes nucléaires pour le contrôle du compactage des terrassements par les méthodes électriques et électromagnétiques est une thématique très large, du fait du large éventail de techniques disponibles. Certains systèmes sont déjà commercialisés dans une optique de remplacement direct des méthodes nucléaires dans le protocole de mesure *in situ* de la masse volumique sèche et de la teneur en eau massique. Ces systèmes réalisent des mesures ponctuelles et ils requièrent un calibrage spécifique, tout comme la sonde à neutrons et le gammadensimètre.

L'accès aux paramètres géotechniques à partir des méthodes électriques et électromagnétiques est encore à ce jour un défi en géophysique de proche surface. Les milieux compactés, comportant parfois une forte composante argileuse, sortent des mécanismes habituellement avancés en hautes et basses fréquences et la plupart des modèles sont inadaptés. Ces dernières décades, les modèles de conductivité complexe ont été développés pour prendre en compte le rôle de l'interface et de la tortuosité du milieu dans la réponse. La PPS permet de mesurer la conductivité complexe sur une large bande de fréquence. Sa capacité à prédire la perméabilité hydraulique, à cartographier les panaches de contaminants ainsi que le lien entre les temps de relaxation et les dimensions caractéristiques du milieu, en font une méthode potentiellement intéressante pour les laboratoires d'études géotechniques et d'évaluations environnementales. Cette étude vient étendre les connaissances en méthodes géophysiques du réseau scientifique et technique des laboratoires d'accueil en évaluant le potentiel de la PPS et sa mise en place pour des mesures de caractérisation des sols de terrassements compactés.

6.1 Synthèse des travaux

Dans un premier temps, cette étude a été confrontée à un effet parasite en fréquence dû aux électrodes sur le passage du courant. Lors de la mesure PPS sur des électrolytes, milieux non polarisables en basses fréquences, le premier porte-échantillon conçu montrait un pic en fréquence d'amplitude supérieure à celle anticipée pour des échantillons faiblement polarisables tels que les milieux étudiés. Cet effet a pu être reproduit par modélisation en ajoutant l'impédance de surface des électrodes de potentiel dans le modèle. L'amplitude de ce pic de phase parasite est liée à la géométrie du porte-échantillon mais aussi à la surface métallique en contact avec l'électrolyte. On en a déduit un circuit électrique simple qui permet de prendre en compte cette contribution. Il n'a pas été possible de soustraire cet effet de la mesure pour obtenir la réponse du milieu uniquement. Cet effet parasite est généralement

évité en laboratoire grâce à un design expérimental rigoureux et l'utilisation d'électrodes non polarisables.

Dans un second temps, on a reproduit un porte-échantillon similaire à celui de Binley et Kemna (2005) développé pour des mesures sur échantillons non saturés. Le porte-échantillon est composé de deux chambres remplies de gel d'agar et mises en place de chaque côté de l'échantillon. L'ensemble est maintenu par un système de vis-écrou. Les électrodes de courant sont des plaques de d'acier inoxydable placées aux extrémités des chambres. Les électrodes de potentiel peuvent être insérées latéralement dans les chambres sans être sur le passage du courant. Ce porte échantillon est destiné à la réalisation de mesures sur des lots d'échantillon. Pendant les périodes de mesure, l'agar et les électrodes sont inchangés. Pour cette raison, cette étude s'est penchée sur la fabrication des électrodes et sur leur stabilité dans le temps, ainsi que sur le comportement électrique de l'agar.

Le gel d'agar est utilisé comme conducteur non polarisable pour respecter l'espacement entre les électrodes de courant et les électrodes de potentiel, sans perturber le degré de saturation de l'échantillon. Comme le potentiel est mesuré à l'extérieur de l'échantillon, une partie du gel contribue à la mesure. La fabrication du gel et la méthode de remplissage sont une source de soucis concernant la reproductibilité du protocole mesure. Le gel montre du ressouge dans les premiers jours et les surfaces en contact avec l'échantillon semblent s'assécher avec le temps. Les mesures PPS sur le gel d'agar montrent que sa conductivité augmente avec le temps. La modélisation montre que, tant que le gel est très conducteur par rapport au milieu mesuré, la conductivité mesurée surestime la conductivité de l'échantillon de 25 %. L'augmentation de conductivité du gel au cours de l'expérimentation est a priori sans conséquence. La phase du signal mesurée est sous-évaluée et ses variations sont lissées par rapport au déphasage généré par les effets interfaciaux dans le matériau. L'utilisation du gel d'agar requiert l'observation de la partie imaginaire pour une évaluation appropriée de la dispersion. La variation de la conductivité du gel en fonction de la température est linéaire entre 20 et 50°C. L'utilisation du gel au contact direct des échantillons a tendance à augmenter légèrement le niveau de saturation des échantillons.

Dans les considérations de design expérimental, ce travail s'est attardé sur les électrodes non polarisables Ag-AgCl. Sous leur forme la plus répandue, la couche d'AgCl est maintenue par la présence de la solution de KCl saturée. Une céramique poreuse assure la jonction électrolytique avec le milieu à mesurer. Pour éviter les fuites et l'utilisation de céramique, on a gélifié la solution de KCl saturée. Conservées à l'abri de la lumière, dans une solution de KCl après chaque journée de mesure, ces électrodes gardent une différence de potentiel inférieure à 1 mV. Toutefois, les phénomènes de succion dus aux cycles de mise en place et enlèvement

de l'électrode ont tendance à détériorer le contact agar/agar. Lors de tests sur électrolyte de différentes conductivités, on a comparé ces électrodes gélifiées avec des électrodes "sèches" consistant en uniquement le fil d'argent recouvert d'AgCl. Ces dernières électrodes évitent la contamination ionique de l'électrolyte par l'électrode, que le KCl soit liquide ou gélifié. Elles ne montrent pas d'effets en fréquence lors des mesures sur électrolytes, même lorsqu'elles sont en position légèrement inclinée sur le passage du courant, et leur fabrication est extrêmement simple. Lors de mesures sur gel, les électrodes sèches semblent être un mauvais choix au premier abord. On a utilisé la teneur en agar la plus concentrée présente dans la littérature (4g/100mL), ce qui donne au gel une bonne tenue et facilite la manipulation du porte-échantillon. L'insertion de l'électrode détériore le gel localement, et de la fissuration peut apparaître. Alors que le contact fil-électrolyte est supposé identique sur toute la surface de l'électrode, le contact fil-gel est moins certain et toute vibration ou mouvement peut le détériorer. Ce type d'électrode avait été écarté dans les études préliminaires pour des problèmes de contact. Néanmoins, pour des raisons pratiques, ce sont ces électrodes qui ont été retenues dans l'expérimentation finale de cette thèse et la résistance de contact fut inférieure à $20\text{ k}\Omega$ sur toute la durée des séries de mesures (deux semaines).

Cette étude se termine sur deux séries de mesures : la première sur un groupe d'échantillons produits à partir d'un limon naturel A2 et la seconde sur un groupe d'échantillons du même limon traité avec 1 % de chaux et 5 % de ciment. L'agar est renouvelé dans la cellule entre les deux groupes d'échantillon. Le protocole (temps d'équilibre dans la cellule, échantillonnage en fréquence et nombre de mesures) est choisi à partir des mesures sur un échantillon test, puis strictement reproduit sur tout le groupe. Les groupes sont séparés en cinq lots compactés à différents degrés. Les objectifs de compactage n'ont pu être atteints à la mise en place mais la méthode de mise en place des échantillons semble plutôt reproductible au sein d'un même lot avec deux échantillons sur trois présentant des résultats presque identiques. Les échantillons traités semblent peu affectés par le contact avec l'agar et la mesure est reproductible. Au contraire, les échantillons naturels semblent subir une augmentation de la saturation au cours de la mesure (évaluée par le changement de masse). La mesure n'est pas reproductible et la conductivité augmente. La contamination électrolytique par contact direct avec l'agar est une explication plausible à ce changement de masse. Le protocole choisi pour les échantillons naturels devrait être modifié car l'échantillon test a subi des tests préliminaires qui ont augmenté son degré de saturation et probablement modifié sa structure.

Les deux groupes montrent des spectres de conductivité très différents, les échantillons traités affichent un phénomène dans les basses fréquences contrairement aux échantillons naturels. Une chargeabilité totale et une fréquence moyenne sont obtenus par décomposition de Debye. Les tendances en fonction de la saturation sont différentes pour les deux groupes. Pour les

échantillons naturels, la fréquence est indépendante de la saturation et la chargeabilité totale augmente avec la saturation. Pour les échantillons traités, la fréquence décroît et la chargeabilité augmente lorsque la saturation décroît. Les échantillons traités sont particulièrement conducteurs lors des premières mesures et deviennent plus résistants avec le temps et leur spectre de phase change.

La porosité à la mise en place varie très faiblement entre les lots d'un même groupe, ce qui empêche de déterminer son influence. De plus les échantillons traités sont soumis à des réactions chimiques pendant les premiers mois de vie modifiant leur squelette interne et la composition de la solution interstitielle. Pour les échantillons naturels, les seuls variations possibles sont le degré de saturation et l'échange d'ions entre l'électrolyte et les argiles qui augmente la conductivité de l'électrolyte dans les pores. L'application du code d'inversion de Florsch *et al.* (2014) permet d'observer les variations du spectre de relaxation en fonction de la saturation et de la durée de cure (pour les échantillons traités). Pour les échantillons naturels, la désaturation progressive par ventilation semble montrer une réduction des dimensions participant à la polarisation, ce qui viendrait appuyer la théorie d'une réduction du rayon effectif des pores (section de pores occupée par l'eau) ou une réduction de la longueur des passages régulant la diffusion ionique dans le milieu. Pour les échantillons traités, on voit un lissage du spectre ce qui suggère la disparition de certaines dimensions. Ceci est en accord avec la connaissance des réactions en place dans les sols traités.

6.2 Limitations

Cette dernière phase expérimentale a permis de montrer que la PPS était applicable sur des éprouvettes compactées mécaniquement selon les normes de mise en place géotechniques. Le design expérimental retenu fonctionne mais peut être soumis à de nombreuses améliorations. Cette étude a été confrontée à de nombreux problèmes de mise en place et le document de thèse porte plus sur les détails expérimentaux que sur la caractérisation du milieu et ainsi que le lien entre le compactage et la conductivité complexe. Compte tenu de notre faible connaissance de la PPS au début des travaux, c'était un passage nécessaire mais qui a fortement ralenti le projet et freiné les ambitions.

Les mesures connexes sont limitées à la pesée de l'échantillon, le suivi de la température et la mesure de la résistance de contact. L'exploitation des résultats manque d'information sur la structure telles que la mesure de densité au gammadensimètre, porosimétrie BET ou mercure, et la détermination de la conductivité hydraulique. On connaît la conductivité de l'électrolyte avant le mélange avec les particules solides, toutefois, on ne connaît pas le pH du milieu et la conductivité de l'électrolyte après la mise en équilibre avec le milieu.

Le processus de désaturation choisi ainsi que les temps de mise en équilibre sont grandement discutables. Le protocole de mesure pour les échantillons traités est basé sur la réponse de l'échantillon N15 dont le niveau de saturation a été perturbé par les tests préliminaires. N15 donne des mesures extrêmement répétables sur plus de 12 h. Ce qui n'est pas le cas des autres échantillons sur les 5 h de mesures. Une hypothèse est que le contact avec l'agar se détériore¹. Pour vérifier, l'échantillon N15 a été remis dans la cellule 5 jours après, et les 3 mesures faites (1h30 dans la cellule) sont similaires. Au contraire, les mesures sur les échantillons traités sont répétables si une durée de 3 h de mise à l'équilibre est respectée. Après la désaturation par ventilation, ce temps doit être augmenté et les échantillons sont perturbés par l'agar². La contrainte de temps de l'expérimentation finale a commandé certains choix et empêché la réalisation de mesures à saturation, si possible avec différentes conductivités d'électrolyte. Ceci aurait permis d'obtenir des paramètres d'Archie F et m fiables.

Alors que le comportement en saturation peut être évalué sur une plage restreinte ($s_w = 0.6$ à $s_w = 0.9$), l'influence de la porosité ou de la densité ne peut pas être abordée. Ceci est une limitation majeure de notre étude car l'évaluation du compactage passe par la détermination de la densité sèche. Cette étude ne propose pas de mesures par méthodes nucléaires ce qui empêche toute comparaison.

Le raisonnement de base était que si l'on peut remonter à la porosité et la saturation, on peut remonter à la densité et la teneur en eau connaissant la densité des grains mis en place. La principale limitation de la PPS pour l'application aux terrassements est son rapport avec la porosité. La porosité qui intervient dans les mesures électriques est une porosité effective, c'est à dire, seuls les pores parcourus par les lignes de courant contribuent à la mesure. Dans les milieux compactés et conducteurs comme les échantillons issus du limon, on peut aussi supposer une matrice conductrice et par conséquent, d'autres chemins possibles pour le courant que le réseau poreux.

Ceci amène une autre critique sur le positionnement de cette étude. L'objectif initial était de remplacer les sondes nucléaires dans le contexte normatif actuel. La première partie des travaux décrit des systèmes qui répondent déjà à cette demande, les recherches devraient donc se tourner vers l'évaluation du compactage des sols déjà en place et ainsi que sur les moyens de caractériser les défauts de capacité portante des terrassements ou fondations vieillissants. Avec le temps, la fondation s'est consolidé et l'interface minéral/électrolyte et le réseau poreux se sont modifiés. La structure granulaire a probablement disparue suite à des effets de cémentation. L'expérimentation aurait pu aborder le lien entre la capacité portante, le volume des vides et la réponse PPS.

1. La surface de contact semble s'assécher.

2. Augmentation de la saturation de 2% pendant la mesure avant le processus désaturation et de 6% après.

6.3 Améliorations futures

Le design expérimental choisi est volontairement simplifié au maximum. Le porte échantillon doit être revu avec l'ajout d'un capteur de température interne si possible, et l'utilisation de membranes ou céramiques adéquates entre l'agar et l'échantillon. On peut augmenter la surface de contact des électrodes de potentiel "sèches" en les fabriquant avec des fils de plus grand diamètre. Un moyen de fixation rigide sur la cellule permettrait d'éviter la détérioration du contact avec le gel lors des manipulations. Les électrodes gélifiées peuvent être améliorées avec l'ajout d'une céramique ou d'un filtre performant pour limiter les échanges ioniques avec le milieu.

Pour éviter la contribution de l'agar dans la mesure, les éprouvettes pourraient être modifiées pour capter le potentiel directement sur l'échantillon.

À court terme, la mise en place d'une campagne de caractérisation des matériaux de terrassement par la PPS avec le montage présent nécessite des mesures complémentaires : mesures en milieu saturé avec le suivi de la conductivité, analyse de la composition de l'eau interstitielle et mesures de porosimétrie. Les échantillons utilisés au chapitre 5 ont été placés dans une chambre de conservation à 20 °C et 50 % h.r. pour pouvoir réaliser *a posteriori* les mesures de porosimétrie et l'analyse au microscope à balayage électronique.

À moyen et long terme, l'expérimentation devrait être entièrement revue avec des objectifs plus larges. Par exemple, la cellule de mesure peut être complétée pour permettre les essais en compression et la mesure de perméabilité hydraulique. Les éprouvettes seraient systématiquement passées au gammadensimètre pour la mesure de la densité. L'étude sur matériaux traités doit prendre en compte l'évolution temporelle du réseau poreux et de la résistance en compression avec la création d'échantillons témoins et le suivi des échantillons pendant plusieurs jours dans la cellule.

La PPS n'est pas encore un outil efficace pour déterminer l'état de compactage des terrassement après mise en place, relativement à la norme actuelle. Cependant les résultats obtenus montrent une possibilité d'utilisation de la PPS pour la caractérisation des sols traités et leur suivi. Le traitement des sols est une pratique de plus en plus utilisée pour la réutilisation et la stabilisation des matériaux en place pour garder la faible la perméabilité des sols fins d'origine tout en augmentant leur résistance en compression et en diminuant leur sensibilité à l'eau. La PPS est un outil prometteur pour caractériser l'évolution du traitement.

RÉFÉRENCES

- Abdulsamad, F., Florsch, N., Schmutz, M. et Camerlynck, C. (2014). The paradox of the measuring electrodes in IP. *Communication présentée à 3rd International Workshop on Induced Polarization*, Ile d'Oléron, France.
- AFNOR (1995). NF P94-050 : Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux - Méthode par étuvage.
- AFNOR (1996). NF P94-049-1 : Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux - Partie 1 : méthode de la dessiccation au four à micro-ondes.
- AFNOR (1999). NF X31-130 : Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles.
- Alumbaugh, D., Chang, P. Y., Paprocki, L., Brainard, J. R., Glass, R. J. et Rautman, C. A. (2002). Estimating moisture contents in the vadose zone using cross-borehole ground penetrating radar : A study of accuracy and repeatability. *Water Resources Research*, 38(12):1309.
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Communication présentée à Petroleum technologie*, New York, NY, United States. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.
- Arcone, S., Grant, S., Boitnott, G. et Bostick, B. (2008). Complex permittivity and clay mineralogy of grain-size fractions in a wet silt soil. *Geophysics*, 73(3):J1–J13.
- Arcone, S. A. et Boitnott, G. E. (2012). Maxwell–Wagner relaxation in common minerals and a desert soil at low water contents. *Journal of Applied Geophysics*, 81:97–105.
- ASTM (2005). D6780-05 : Standard Test Method for Water Content and Density of Soil in Place by Time Domain Reflectometry (TDR).
- ASTM (2011). D7698-11 : Standard Test Method for In-Place Estimation of Density and Water Content of Soil and Aggregate by Correlation with Complex Impedance Method.
- Bairlein, K., Hördt, A., Bücker, M. et Nordsiek, S. (2014a). Experimental and theoretical studies of the temperature dependence of spectral induced polarization (SIP) based on a membrane polarization model. *Communication présentée à International Workshop on Induced Polarization*, Ile d'Oléron, France.
- Bairlein, K., Hördt, A. et Nordsiek, S. (2014b). The influence on sample preparation on spectral induced polarization of unconsolidated sediments. *Near Surface Geophysics*, 12(5): 667–677.

- Beck, Y.-L. (2008). *Evaluation de l'état hydrique d'un sol fin par méthodes électriques et électromagnétiques*. Thèse de doctorat, École Centrale de Nantes, Nantes.
- Benedetto, A. (2010). Water content evaluation in unsaturated soil using GPR signal analysis in the frequency domain. *Journal of Applied Geophysics*, 71:26–35.
- Binley, A., Kruschwitz, S., Lesmes, D. et Kettridge, N. (2010). Exploiting the temperature effects on low frequency electrical spectra of sandstone : A comparison of effective diffusion path lengths. *Geophysics*, 75(6):A43–A46.
- Binley, A., Slater, L. D., Fukes, M. et Cassiani, G. (2005). Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. *Water Resources Research*, 41(12):W12417.
- Binley, A. M. et Kemna, A. (2005). DC resistivity and induced polarization methods. *Dans Hubbard, Y. R. et S., S., éditeurs : Hydrogeophysics*, pages 129–156. Springer.
- BioLogic (2012). SP-200 : Manual User.
- Blaschek, R. et Hördt, A. (2009). Numerical modelling of the IP effect at the pore scale. *Near Surface Geophysics*, pages 579–588.
- Bleil, D. F. (1953). Induced Polarization : a method of geophysical prospecting. *Geophysics*, 18:605–635.
- Blondel, A. (2014). *Development of geophysical electrical methods for characterization of hydrocarbon contaminated sites and soils*. Thèse de doctorat, Université Michel de Montaigne Bordeaux III.
- Boadu, F. K. et Owusu-nimo, F. (2010). Influence of petrophysical and geotechnical engineering properties on the electrical response of unconsolidated earth materials. *Geophysics*, 75(3):G21–G28.
- Boadu, F. K. et Owusu-nimo, F. (2011). Exploring the Linkages between Geotechnical Properties and Electrical Responses of Sand-Clay Mixtures under Varying Effective Stress Levels. *Journal of Environmental & Engineering Geophysics*, 16(2):73–83.
- Bodmer, R., Ward, S. H. et Morrison, H. F. (1968). On Induced Electrical Polarization and Groundwater. *Geophysics*, 33(5):805–821.
- Börner, F. (2000). Complex Conductivity Measurements. *Dans Kirsch, R., éditeur : Groundwater Geophysics*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Börner, F. D., Weller, A. et Schopper, J. R. (1996). Evaluation of transport and storage properties in the soil and groundwater zone from induced polarization measurements. *Geophysical Prospecting*, 44:583–601.

- Boscus, J. (2005). *Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable - Application au gel d'agar-agar*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- Breede, K., Kemna, A., Esser, O., Zimmermann, E., Vereecken, H. et Huisman, J. (2011). Joint Measurement Setup for Determining Spectral Induced Polarization and Soil Hydraulic Properties. *Vadose Zone Journal*, 10(2):716.
- Breede, K., Kemna, A., Esser, O., Zimmermann, E., Vereecken, H. et Huisman, J. A. (2012). Spectral induced polarization measurements on variably saturated sand-clay mixtures. *Near Surface Geophysics*, 10(12):479–489.
- Brovelli, A., Cassiani, G., Dalla, E., Bergamini, F., Pitea, D. et Binley, a. M. (2005). Electrical properties of partially saturated sandstones : Novel computational approach with hydrogeophysical applications. *Water Resources Research*, 41(8):1–12.
- Bücker, M. et Hordt, A. (2013). Analytical modelling of membrane polarization with explicit parametrization of pore radii and the electrical double layer. *Geophysical Journal International*, 194(2):804–813.
- Bücker, M. et Hördt, A. (2013). Long and short narrow pore models for membrane polarization. *Geophysics*, 78(6):E299–E314.
- Cassiani, G., Kemna, A., Villa, A. et Zimmermann, E. (2009). Spectral induced polarization for the characterization of free-phase hydrocarbon contamination of sediments with low clay content. *Near Surface Geophysics*, pages 547–562.
- Chen, C. et Zhang, J. (2009). A Review on GPR Applications in Moisture Content Determination and Pavement Condition Assessment. *Communication présentée à Geotechnical Special Publication*, volume 189, pages 138–143.
- Chouteau, M., Vallières, S. et Toe, E. (2003). A multi-dipôle mobile array for the non-destructive evaluation of pavement and concrete infrastructures : a feasibility study. *Communication présentée à International Symposium of Non-Destructive Testing in Civil Engineering 2003 (NDT-CE 2003)*, Berlin, Germany.
- Collins, K. et Mc Gown, A. (1974). Forms & fonctions of Microfabric Features in a Variety of Natural Soils. *Geotechnique*, 24(2):223–254.
- Corwin, D. L. et Lesch, S. M. (2005). Characterizing soil spatial variability with apparent soil electrical conductivity : Part II. Case study. *Computers and Electronics in Agriculture*, 46:135–152.
- Cosenza, P., Ghorbani, A., Camerlynck, C., Rejiba, F., Guérin, R. et Tabbagh, A. (2009). Effective medium theories for modelling the relationships between electromagnetic properties and hydrological variables in geomaterials : a review. *Near Surface Geophysics*, pages 563–578.

- Cosenza, P., Ghorbani, A., Florsch, N. et Revil, A. (2007). Effects of Drying on the Low-Frequency Electrical Properties of Tournemire Argillites. *Pure and Applied Geophysics*, 164(10):2043–2066.
- Curtis, J. (2001). Moisture effects on the dielectric properties of soils. *Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on*, 39(1):125–128.
- De Lima, O. et Sharma, M. (1992). A generalized Maxwell Wagner theory for membrane polarization in shaly sands. *Geophysics*, 57(3):431–440.
- Dias, C. A. (2000). Developments in a model to describe low frequency electrical polarization of rocks. *Geophysics*, 65(2):437–451.
- Durham, G. (2005). Using TDR technology for earthwork compaction quality control. *Communication présentée à California Geotechnical Engineers Association*, Orange County, CA.
- Eskola, L. (1992). *Geophysical interpretation using integral equations*. Chapman & Hall.
- Evett, S. R. et Parkin, G. W. (2005). Advances in Soil Water Content Sensing. *Vadose Zone Journal*, 4(4):986–991.
- Evett, S. R., Tolk, J. A. et Howell, T. A. (2003). A depth control stand for improved accuracy with the neutron probe. *Vadose Zone Journal*, 2(4):642–649.
- Ferber, V. (2005). *Sensibilité des sols fins compactés à l'humidification apport d'un modèle de microstructure*. Thèse de doctorat, L’École Centrale de Nantes et l’Université de Nantes.
- Flekkøy, E. G. (2013). A physical basis for the Cole-Cole description of electrical conductivity of mineralized porous media. *Geophysics*, 78(5):D355–D368.
- Florsch, N., Camerlynck, C. et Revil, A. (2012). Direct estimation of the distribution of relaxation times from induced-polarization spectra using a Fourier transform analysis. *Near Surface Geophysics*, 10(12):517–531.
- Florsch, N., Revil, A. et Camerlynck, C. (2014). Inversion of generalized relaxation time distributions with optimized damping parameter. *Journal of Applied Geophysics*, 109:119–132.
- Galagedara, L. W., Redman, J. D., Parkin, G. W., Annan, a. P. et Endres, a. L. (2005). Numerical Modeling of GPR to Determine the Direct Ground Wave Sampling Depth. *Vadose Zone Journal*, 4(4):1096.
- Garambois, S., Sénéchal, P. et Perroud, H. (2002). On the use of combined geophysical methods to assess water content and water conductivity of near-surface formations. *Journal of Hydrology*, 259:32–48.

- Geraads, S., Jolivet, A., Mounir, A. et Tabbagh, A. (1992). Electrostatic quadrupole : a new tool for preliminary surveys to trenchless digging. *Dans Mermet, J. P. H. et M, éditeurs : No trenches in town.* Balkema, Rotterdam.
- Ghorbani, A., Cosenza, P., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Florsch, N. et Jougnot, D. (2009). Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks using spectral induced polarization : A laboratory investigation. *Applied Clay Science*, 43(3-4):493–502.
- Ghorbani, A., Cosenza, P., Ruy, S., Doussan, C. et Florsch, N. (2008). Non-invasive monitoring of water infiltration in a silty clay loam soil using Spectral Induced Polarization. *Water Resources Research*, 44:W08402.
- Greaves, R. J., Lesmes, D. P., Lee, J. M. et Toksoz, M. N. (1996). Velocity variations and water content estimated from multi-offset, ground-penetrating radar. *Geophysics*, 61(3):683–695.
- Grote, K., Hubbard, S., Harvey, J. et Rubin, Y. (2005). Evaluation of infiltration in layered pavements using surface GPR reflection techniques. *Journal of Applied Geophysics*, 57(2): 129–153.
- Grunat, D., Slater, L. et Wehrer, M. (2013). Complex Electrical Measurements on an Undisturbed Soil Core : Evidence for Improved Estimation of Saturation Degree from Imaginary Conductivity. *Vadose Zone Journal*, 12(4).
- Hillel, D. (2004). *Introduction to Environmental Soil Physics*. Elsevier Science, USA.
- Holtz, R. D., Kovacs, W. D. et Lafleur, J. (1991). *Introduction à la géotechnique*. Montreal, presses po édition.
- Hördt, A. et Milde, S. (2012). Studies with gel-filled sandstone samples with implications for the origin of induced polarization. *Near Surface Geophysics*, 10(12):469–478.
- Huisman, J. A., Hubbard, S. S., Redman, J. D. et Annan, A. P. (2003). Measuring Soil Water Content with Ground Penetrating Radar : A Review. *Vadose Zone Journal*, 2:476–491.
- Huisman, J. A., Sperl, C., Bouting, W. et Verstraten, J. M. (2001). Soil water content measurements at different scales : accuracy of time domain reflectometry and ground-penetrating radar. *Journal of Hydrology*, 245(1-4):48–58.
- Huisman, J. A., Zimmermann, E., Esser, O., Haegel, F. H., Treichel, A. et Vereecken, H. (2015). Evaluation of a novel correction procedure to remove electrode impedance effects from broadband SIP measurements. *Journal of Applied Geophysics*.
- Huisman, J. A., Zimmermann, E., Haegel, F.-H., Treichel, A. et Vereecken, H. (2014). Evaluation of a correction procedure to remove the electrodes contact impedance effects from

broadband SIP measurements. *Communication présentée à 3rd International Workshop on Induced Polarization*, Ile d'Oléron, France.

IAEA (2008). Field Estimation of Soil Water Content. Rapport technique, International Atomic Energy Agency, Vienna.

Ingham, M., Joseph, S., Ilse, K. et Gouws, G. (2014). IP and SIP - the practical link ? *Communication présentée à 3rd International Workshop on Induced Polarization*, Ile d'Oléron, France.

Ishai, P. B., Talary, M. S., Caduff, A., Levy, E. et Feldman, Y. (2013). Electrode polarization in dielectric measurements : a review. *Measurement Science and Technology*, 24(10):102001.

Johnson, D. L., Koplik, J. et Schwartz, L. M. (1986). New Pore-Size Parameter Characterizing Transport in Porous Media. *Physical Review Letters*, 57(20).

Joseph, S., Ingham, M. et Gouws, G. (2015). Spectral Induced Polarization Measurements on New Zealand Sands - Dependence on Fluid Conductivity. *Near Surface Geophysics*, 13:169–177.

Jougnot, D., Ghorbani, A., Revil, A., Leroy, P. et Cosenza, P. (2010). Spectral induced polarization of partially saturated clay-rocks : a mechanistic approach. *Geophysical Journal International*, 180:210–224.

Kaouane, C., Chouteau, M., Fauchard, C. et Côte, P. (2014). NS33A-3947 : Considerations for sample holder design and custom-made non-polarizable electrodes for Spectral Induced Polarization measuremetns on unsaturated soils. *Communication présentée à AGU Fall Meeting 15-19 December*, San Francisco, CA.

Keevil, N. B. et Ward, S. H. (1962). Electrolyte activity : its effect on induced polarization. *Geophysics*, 27(5):677–690.

Kemna, A., Binley, A., Cassiani, G., Niederleithinger, E., Revil, A., Slater, L., Williams, K. H., Orozco, A. F., Haegel, F.-H., Hördt, A., Kruschwitz, S., Leroux, V., Titov, K. et Zimmermann, E. (2012). An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications. *Near Surface Geophysics*, 10:453–468.

Knight, J. H., White, I. et Zegelin, S. J. (1994). Sampling volume of TDR probes used for water content monitoring. *Special Publication - United States. Bureau of Mines*, pages 93–104.

Knight, R. J. et Nur, A. (1987). The dielectric constant of sandstones, 60 kHz to 4 MHz. *Geophysics*, 52(5):644–654.

Koch, K., Kemna, A., Irving, J. et Holliger, K. (2011). Impact of changes in grain size and pore space on the hydraulic conductivity and spectral induced polarization response of sand. *Hydrology and Earth System Sciences*, 15(6):1785–1794.

- Koch, K., Revil, A. et Holliger, K. (2012). Relating the permeability of quartz sands to their grain size and spectral induced polarization characteristics. *Geophysical Journal International*, 190(1):230–242.
- Konrad, J.-m. et Gabezas, A. V. (2008). Caractérisation Des Particules Fines D'Un Matériau Granulaire De Fondation Par L'Essai Au Bleu De Méthylène. Rapport technique, MTQ, Ministère des Transports Québec.
- Kruschwitz, S., Binley, A., Lesmes, D. et Elshenawy, A. (2010). Textural controls on low-frequency electrical spectra of porous media. *Geophysics*, 75(4):WA113–WA123.
- Kuras, O., Beamish, D., Meldrum, P. I. et Ogilvy, R. D. (2006). Fundamentals of the capacitive resistivity technique. *Geophysics*, 71(3):G135–G152.
- Lambot, S., Slob, E., Chavarro, D., Lubczynski, M. et Vereecken, H. (2008). Measuring soil surface water content in irrigated areas of southern Tunisia using full-waveform inversion of proximal GPR data. *Near Surface Geophysics*, pages 403–410.
- Leidenberger, P., Oswald, B. et Roth, K. (2006). Efficient reconstruction of dispersive dielectric profiles using time domain reflectometry (TDR). *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 10(2):209–232.
- Leroy, P. et Revil, A. (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(2):371–380.
- Leroy, P. et Revil, A. (2009). A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay materials. *Journal of Geophysical Research*, 114(B10):B10202.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P. et Ghorbani, A. (2008). Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321:103–117.
- Lesmes, D. P. et Frye, K. K. M. (2001). Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization responses of Berea sandstone. *Journal of Geophysical Research*, 106(B3):4079–4090.
- Lin, C.-P. (2003). Frequency domain versus travel time analyses of TDR waveforms for soil moisture measurements. *Soil Science Society of America Journal*, 67(3):720–729.
- Loke, M. H. (2002). RES2DMOD : Rapid 2D resistivity forward modeling using the finite difference and finite-element methods .
- Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2nde édition.
- Malicki, M. A., Plagge, R. et Roth, C. H. (1996). Improving the calibration of dielectric TDR soil moisture determination taking into account the solid soil. *European Journal of Soil Science*, 47(September):357–366.

- Marshall, D. J. et Madden, T. R. (1959). Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, 24(4):790–816.
- Mavko, G., Mukerji, T. et Dvorkin, J. (2009). *The Rock Physics Handbook : Tools for Seismic Analysis of Porous Media*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2nde édition.
- Meehan, C. L. et Hertz, J. S. (2013). Using a Complex-Impedance Measuring Instrument to Determine In Situ Soil Unit Weight and Moisture Content. *Geotechnical Testing Journal*, 36(1):20120005.
- MTQ (2009). Détermination de la densité et de l'absorption du granulat fin (LC 21-065).
- Nimmo, J. R. (2004). Porosity and Pore Size Distribution. *Dans* Hillel, D., éditeur : *Encyclopedia of Soils in the Environment*, pages 295–303. Elsevier édition.
- Noborio, K. (2001). Measurement of soil water content and electrical conductivity by time domain reflectometry : a review. *Computers and Electronics in Agriculture*, 31(3):213–237.
- Noel, C. (2014). *Suivi de la biodégradation des hydrocarbures par le couplage des mesures géophysiques électriques du sol (polarisation provoquée) et des analyses des gaz (concentration du CO₂ et isotopie du carbone)*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- Nordsiek, S. et Weller, A. (2008). A new approach to fitting induced-polarization spectra. *Geophysics*, 73(8):F235.
- Ntarlagiannis, D. et Slater, L. (2014). Quantifying the accuracy of laboratory SIP experimental set ups. *Communication présentée à AGU Fall Meeting*, San Francisco, CA.
- Ntarlagiannis, D., Yee, N. et Slater, L. (2005). On the low-frequency electrical polarization of bacterial cells in sands. *Geophysical Research Letters*, 32:L24402.
- Okay, G. (2011). *Caractérisation des hétérogénéités texturales et hydriques des géomatériaux argileux par la méthode de Polarisation Provoquée : Application à l'EDZ de la station expérimentale de Tournemire*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- Okay, G., Leroy, P., Ghorbani, A., Cosenza, P., Camerlynck, C., Cabrera, J., Florsch, N. et Revil, A. (2014). Spectral induced polarization of clay-sand mixtures : Experiments and modeling. *Geophysics*, 79(6):E353–E375.
- Olhoeft, G. R. (1982). Warburg Impedances at Single Water-Mineral Interfaces. *SEG Technical Program Expanded Abstracts - Mining Workshop I*, pages 516–518.
- Olhoeft, G. R. (1985). Low frequency electrical properties. *Geophysics*, 50(12):2492–2503.
- Pellerin, L. (2002). Applications Of Electrical And Electromagnetic Methods For Environmental And Geotechnical Investigations. *Surveys in Geophysics*, 23(2):101–132.
- Pelton, W. H., Wards, S. H., Hallof, P. G., Sill, W. et Nelson, P. (1978). Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency IP. *Geophysics*, 43(3):588–609.

- Petiau, G. (2000). Second Generation of Lead-lead Chloride Electrodes for Geophysical Applications. *Pure and Applied Geophysics*, 157(3):357–382.
- Pluta, S. E. et Hewitt, J. W. (2009). Non-destructive impedance spectroscopy measurement for soil characteristics. *Communication présentée à 2009 GeoHunan International Conference - Characterization, Modeling, and Performance of Geomaterials*, Changsha, Hunan, China. American Society of Civil Engineers.
- Ragheb, T. et Geddes, L. a. (1991). The polarization impedance of common electrode metals operated at low current density. *Annals of biomedical engineering*, 19(2):151–63.
- Revil, A. (1999). Ionic Diffusivity, Electrical Conductivity, Membrane and Thermoelectric Potentials in Colloids and Granular Porous Media : A Unified Model. *Journal of colloid and interface science*, 212(2):503–522.
- Revil, A. (2012). Spectral induced polarization of shaly sands : Influence of the electrical double layer. *Water Resources Research*, 48:W02517.
- Revil, A. (2013a). Effective conductivity and permittivity of unsaturated porous materials in the frequency range 1 mHz-1GHz. *Water resources research*, 49(1):306–327.
- Revil, A. (2013b). On charge accumulation in heterogeneous porous rocks under the influence of an external electric field. *Geophysics*, 78(4).
- Revil, A. et Florsch, N. (2010). Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media. *Geophysical Journal International*, 181:1480–1498.
- Revil, A., Florsch, N. et Camerlynck, C. (2014). Spectral induced polarization porosimetry. *Geophysical Journal International*, 198:1016–1033.
- 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 sandstones, and clays in natural sands. *Geophysical Research Letters*, 25(5):691–694.
- Revil, A., Koch, K. et Holliger, K. (2012). Is it the grain size or the characteristic pore size that controls the induced polarization relaxation time of clean sands and sandstones ? *Water Resources Research*, 48(5):W05602.
- Rey, E. et Jongmans, D. (2007). A 2D numerical study of the effect of particle shape and orientation on resistivity in shallow formations. *Geophysics*, 72(1):9–17.
- Rey, E., Jongmans, D., Gotteland, P. et Garambois, S. (2006). Characterisation of soils with stony inclusions using geoelectrical measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 58(3):188–201.

- Reynolds, J. M. (1997). *An Introduction to Applied and Environmental Geophysics*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- Rhoades, J. D., Raats, P. A. C. et Prather, R. J. (1976). Effects of Liquid-phase Electrical Conductivity, Water Content, and Surface Conductivity on Bulk Soil Electrical Conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, 40:651.
- Robinson, D. A., Binley, A., Crook, N., Day-Lewis, F. D., Ferré, T. P. A., Grauch, V. J. S., Knight, R., Knoll, M., Lakshmi, V., Miller, R., Nyquist, J., Pellerin, L., Singha, K. et Slater, L. (2008). Advancing process-based watershed hydrological research using near-surface geophysics : a vision for, and review of, electrical and magnetic geophysical methods. *Hydrological Processes*, 22(18):3604–3635.
- Robinson, D. A., Jones, S. B., Wraith, J. M., Or, D. et Friedman, S. P. (2003). A Review of Advances in Dielectric and Electrical Conductivity Measurement in Soils Using Time Domain Reflectometry. *Vadose Zone Journal*, 2(4):444–475.
- Rücker, C. et Günther, T. (2011). The simulation of finite ERT electrodes using the complete electrode model. *Geophysics*, 76(4):F227–F238,.
- Saarenketo, T. (1998). Electrical properties of water in clay and silty soils. *Journal of Applied Geophysics*, 40(1-3):73–88.
- Sandmeier, K. J. (2009). REFLEXW : for processing of seismic, acoustic pr electromagnetic reflection, refractionand transmission data.
- Santamarina, J. C., Klein, K. A., Wang, Y. H. et Prencke, E. (2002). Specific surface : determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39:233–241.
- Saussaye, L. (2012). *Traitements des sols aux liants hydrauliques : aspects géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification*. Thèse de doctorat, Université de Caen.
- Schmutz, M., Ghorbani, A., Vaudelet, P. et Blondel, A. (2014). Cable arrangement to reduce electromagnetic coupling effects in spectral-induced polarization studies. *Geophysics*, 79(2):A1–A5.
- Schmutz, M., Revil, A., Vaudelet, P., Batzle, M., Viñao, P. F. et Werkema, D. D. (2010). Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International*, 183:211–224.
- Schoor, M. V. (2009). Comparison between time- and frequency-domain induced polarisation parameters. *Communication présentée à 11th SAGA Biennial Technical Meeting and Exhibition*, Swaziland.
- Schwan, H. P. (1968). Electrode polarization impedance and measurements in biological materials. *Annals of New York Academy of Sciences*, pages 191–209.

- Scott, J. B. (2006). The origin of the observed low-frequency electrical polarization in sandstones. *Geophysics*, 71(5):G235–G238.
- Scott, J. B. et Barker, R. D. (2005). Characterization of sandstone by electrical spectroscopy for stratigraphical and hydrogeological investigations. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 38:143–154.
- Scott, J. B. T. (2003). Determining pore-throat size in Permo-Triassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, 30(9):1450.
- Seigel, H. O. (1959). Mathematical formulation and type curves for induced polarization. *Geophysics*, 24(3):547–565.
- SETRA-LCPC (1992). GTR 92 : Guide Technique pour la réalisation des remblais et des couches de formes.
- Skold, M., Revil, A. et Vaudelet, P. (2011). The pH dependence of spectral induced polarization of silica sands : Experiment and modeling. *Geophysical Research Letters*, 38(12):1–6.
- Slater, L. (2007). Near surface electrical characterization of hydraulic conductivity : From petrophysical properties to aquifer geometries - A review. *Surveys in Geophysics*, 28:169–197.
- Slater, L. et Lesmes, D. P. (2002a). Electrical-hydraulic relationships observed for unconsolidated sediments. *Water Resources Research*, 38(10):1213.
- Slater, L. D. et Glaser, D. R. (2003). Controls on induced polarization in sandy unconsolidated sediments and application to aquifer characterization. *Geophysics*, 68(5):1547–1558.
- Slater, L. D. et Lesmes, D. (2002b). IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics*, 67(1):77–88.
- Sotelo, M. J. (2013). *Evaluation of non-nuclear devices in measuring moisture content and density of soils*. Master, University of Texas at El Paso.
- Soulié, F. (2005). *Cohésion par capillarité et comportement mécanique de milieux granulaires*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- Sumner, J. S. (1976). *Principles of Induced Polarization for Geophysical Exploration*. Developments in Economic Geology. Elsevier Science, Amsterdam.
- Tarasov, A. et Titov, K. (2013). On the use of the Cole–Cole equations in spectral induced polarization. *Geophysical journal international*, 195(1):352–356.
- Taylor, S. et Barker, R. (2002). Resistivity of partially saturated Triassic Sandstone. *Geophysical Prospecting*, 50(6):603–613.

- Thomas, A. M., Chapman, D. N., Rogers, C. D. F. et Metje, N. (2010). Electromagnetic properties of the ground : Part I - Fine-grained soils at the Liquid Limit. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 25(Compendex):714–722.
- Titov, K., Gurin, G., Tarasov, A. et Akulina, K. (2014). Spectral induced polarization : frequency domain versus time domain. *Communication présentée à 3rd International Workshop on Induced Polarization*, Ile d'Oléron, France.
- Titov, K., Kemna, A., Tarasov, A. et Vereecken, H. (2004). Induced Polarization of Unsaturated Sand Determined through Time Domain Measurements. *Vadose Zone Journal*, (3):1160–1168.
- Titov, K., Komarov, V., Tarasov, V. et Levitski, A. (2002). Theoretical and experimental study of time domain-induced polarization in water-saturated sands. *Journal of Applied Geophysics*, 50(4):417–433.
- Titov, K., Tarasov, A., Ilyin, Y., Seleznev, N. et Boyd, A. (2010). Relationships between induced polarization relaxation time and hydraulic properties of sandstone. *Geophysical Journal International*, 180:1095–1106.
- Topp, G. C., Davis, J. L. et Annan, A. P. (1980). Electromagnetic determination of soil water content : Measurements in coaxial transmission lines. *Water Resour. Res.*, 16(3):574–582.
- Ulrich, C. et Slater, L. D. (2004). Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands. *Geophysics*, 69(3):762–771.
- University of Lethbridge (2000). CHEM3420 : Exp4 Preparation of Silver-Silver Chloride Electrodes and Use of Differential Potentiometry to Determine Chloride.
- Vacquier, V., Holmes, C. R., Kintzinger, P. R. et Lavergne, M. (1957). Prospecting for ground water by induced electrical polarization. *Geophysics*, 22(3):660–687.
- Van Dam, R. L., Borchers, B. et Hendrickx, J. M. H. (2005). Methods for prediction of soil dielectric properties : A review. *Communication présentée à Proc. of SPIE : Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets X*, volume 5794, Orlando, FL, United states.
- Vanhala, H. et Soininen, H. (1995). Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil samples. *Geophysical Prospecting*, 43:655–676.
- Vaudelet, P., Revil, A., Schmutz, M., Franceschi, M. et Bégassat, P. (2011). Induced polarization signatures of cations exhibiting differential sorption behaviors in saturated sands. *Water Resources Research*, 47:W02526.
- Vinegar, H. J. et Waxman, M. H. (1984). Induced polarization of shaly sands. *Geophysics*, 49(8):1267.

- Vinegar, H. J. et Waxman, M. H. (1987). United States Patent 4644283 : In-situ Method for determining pore size distribution capillary pressure and permeability.
- Volkmann, J. et Klitzsch, N. (2010). Frequency-Dependent Electric Properties of Microscale Rock Models for Frequencies from One Millihertz to Ten Kilohertz. *Vadose Zone Journal*, 9(4):858.
- Volkmann, J. et Klitzsch, N. (2015). Wideband impedance spectroscopy from 1mHz to 10MHz by combination of four- and two-electrode methods. *Journal of Applied Geophysics*, 114:191–201.
- Wait, J. R. (1958). A phenomenological theory of induced electrical polarization. *Canadian Journal of Physics*, 36:1634–1644.
- Ward, S. H., Sternberg, B. K., LaBrecque, D. J. et Poulton, M. M. (1995). Recommendations for IP Research. *The Leading Edge*, 14(4):243.
- Waxman, M. et Smits, L. (1968). Electrical Conductivities in Oil-Bearing Shaly Sands. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 243:107–122.
- Weller, A. et Börner, F. D. (1996). Measurements of spectral induced polarization for environmental purposes. *Environnemental Geology*, 27:329–334.
- Weller, A., Breede, K., Slater, L. et Nordsiek, S. (2011). Effect of changing water salinity on complex conductivity spectra of sandstones. *Geophysics*, 76(5):F315.
- Weller, A. et Slater, L. (2012). Salinity dependence of complex conductivity of unconsolidated and consolidated materials : Comparisons with electrical double layer models. *Geophysics*, 77(5):D185.
- Weller, A., Slater, L. et Nordsiek, S. (2013). On the relationship between induced polarization and surface conductivity : Implications for petrophysical interpretation of electrical measurements. *Geophysics*, 78(5):D315–D325.
- Weller, A., Slater, L., Nordsiek, S. et Ntarlagiannis, D. (2010). On the estimation of specific surface per unit pore volume from induced polarization : A robust empirical relation fits multiple data sets. *Geophysics*, 75(4):WA105–WA112.
- Whalley, W. R. (1993). Considerations on the use of TDR for measuring soil water content. *Journal of Soil Science*, 44(44):1–9.
- White, I., Zegelin, S. J., Topp, G. C. et Fish, A. (1994). Effect of bulk electrical conductivity on TDR measurement of water content in porous media. *Special Publication - United States. Bureau of Mines*, pages 294–308.
- White, I. et Zegelin, S. S. J. (1995). Electric and Dielectric Methods for Monitoring Soil-Water Content. *Dans Wilson, L. G., Everett, L. G. et Cullen, S. J., éditeurs : Handbook of*

vadose zone characterization and monitoring, pages 343–385. Lewis Press, Boca Raton, FL, United States.

Wijewardana, Y. et Galagedara, L. (2010). Estimation of spatio-temporal variability of soil water content in agricultural fields with ground penetrating radar. *Journal of Hydrology*, 391:24–33.

Wildenschild, D., Roberts, J. J. et Carlberg, E. D. (2000). On the Relationship Between Microstructure and Electrical and Hydraulic Properties of Sand-Clay Mixtures. *Geophysical Research Letters*, 27(19):3085–3088.

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

Yu, X. et Drnevich, V. P. (2004). Soil Water Content and Dry Density by Time Domain Reflectometry. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 130(9):922–934.

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

Zisser, N., Kemna, A. et Nover, G. (2010a). Dependence of spectral-induced polarization response of sandstone on temperature and its relevance to permeability estimation. *Journal of Geophysical Research*, 115(B9):B09214.

Zisser, N., Kemna, A. et Nover, G. (2010b). Relationship between low-frequency electrical properties and hydraulic permeability of low-permeability sandstones. *Geophysics*, 75(3): E131–E141.

Zonge, K., Sauck, W. A. et Sumner, J. S. (1972). Comparison of time, frequency and phase measurements in induced polarization. *Geophysical Prospecting*, 20(3):626–648.

ANNEXE A MODÈLES DE POLARISATION : SLP VERSUS MEMBRANE

A.1 Polarisation de la couche de Stern : Travaux de Revil et associés

André Revil est probablement le chercheur le plus moteur dans la description analytique de la polarisation BF. Les travaux réalisés avec ses associés remontent à la fin des années 90 où ils s'attaquent à la description de la conductance de surface (Revil et Glover, 1997, 1998; Revil, 1999). Paru en 2010, le modèle de Revil et Florsch décrit analytiquement le spectre pour une distribution de grains faiblement étendue. Ce modèle a la particularité de paraître utilisable simplement à partir de la connaissance du matériau. Dans la foulée, Schmutz *et al.* (2010) ont réalisé une transposition aux milieux non saturés.

A.1.1 Conduction dans l'EDL

La conductivité d'un électrolyte composé de n espèces d'ions en solution diluée est définie par :

$$\sigma_w = F_A \sum_{i=1}^n |q_i| \beta_i^f C_i^f$$

avec F_A le nombre de Faraday ($F_A = 96500 \text{ C/mol}$), $|q_i|$ la charge de l'espèce i , C_i^f la concentration molaire de l'espèce i (mol/m^3) et β_i^f la mobilité de l'espèce i dans la solution ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). La mobilité β d'un ion de charge q est liée au rayon hydrodynamique a_H et la viscosité dynamique η du milieu par la relation de Stokes-Einstein :

$$\beta = \frac{|q|}{6\pi\eta a_H}$$

Dans la couche de Stern et dans la couche diffuse, la mobilité est modifiée. On notera β^S et β^d les mobilité ioniques respectivement dans la couche de Stern et dans la couche diffuse.

On définit la conductivité spécifique de surface Σ_S (en Siemens) telle que :

$$\Sigma_S \equiv \int_0^\infty [\sigma(\chi) - \sigma_w] d\chi$$

où σ_w est la conductivité du fluide loin du grain (S/m), χ la distance perpendiculaire au grain (m) et $\sigma(\chi)$ la conductivité de l'électrolyte à la distance χ . Compte tenu du modèle de la DCE :

$$\Sigma_S = \Sigma^d + \Sigma^S + \Sigma^{H+}$$

Où Σ^d est la conductance de la couche diffuse, Σ^S , la conductance de la couche de Stern et Σ^{H^+} , la conductance associée à la protonation/déprotonation des sites. Cette dernière est uniquement prise en compte dans le cas du quartz, elle est montrée négligeable pour les argiles (Revil et Glover, 1998). Ces conductances sont dépendantes de la minéralogie, du pH et de la conductivité de l'électrolyte (équilibres de réactions avec les sites de surfaces des minéraux). Le détail électrochimique sort du contexte de notre étude. Les travaux de Revil et Glover (1997, 1998); Revil (1999); Leroy et Revil (2004); Leroy *et al.* (2008) détaillent Σ^S et Σ^d .

Un paramètre très important de l'étude de la double couche est le coefficient de partition f qui définit la proportion de charges situées dans la couche de Stern :

$$f = \frac{\sum_i^n q_i \Gamma_i^S}{\sum_i^n q_i \Gamma_i^S + \sum_i^n q_i \Gamma_i^d}$$

avec Γ_i^S et Γ_i^d étant les densités de sites de surface occupés par l'espèce ionique i respectivement dans la couche de Stern et dans la couche diffuse. La valeur de f est très forte dans les argiles et plus faible pour les sables. Dans les deux cas, la valeur de f augmente avec la salinité (Revil et Florsch, 2010).

Si on définit la densité totale de charges par volume de pores Q_v (C/m³), alors la quantité de charges contenues dans la couche diffuse \bar{Q}_V est définie par $\bar{Q}_V = (1 - f)Q_v$. La quantité de charges par volume de pores est reliée à la capacité d'échange cationique CEC et la porosité ϕ :

$$Q_V = \gamma_s \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) CEC$$

En courant continu, la conductivité peut être vue comme la contribution en parallèle de l'électrolyte et de la double couche, pondérée par la tortuosité du milieu (pour rendre en compte le chemin parcouru par les lignes de courant). La conductivité de surface correspond à la quantité de charge pouvant se déplacer dans la couche diffuse, soit $\beta_+ \bar{Q}_V$. On a alors une relation similaire à celle de Waxman et Smits (1968) :

$$\sigma^0 = \frac{1}{F} (\sigma_w + \beta_+ \bar{Q}_V) = \frac{1}{F} (\sigma_w + \beta_S Q_V)$$

$\beta_S = (1 - f)\beta_+$ est une mobilité ionique apparente.

A.1.2 Modèle de Revil et Florsch (2010)

Pour un ensemble uniforme de grains de diamètre d_0 , Revil et Florsch (2010) utilisent la définition de la conductivité de surface σ_S de De Lima et Sharma (1992) :

$$\sigma_S = \frac{4}{d_0} (\Sigma^d + \Sigma^S) - \frac{4}{d_0} \frac{\Sigma^S}{1 + j\omega\tau_0}$$

Avec :

- Σ^S la conductivité spécifique de surface de la couche de Stern ;
- Σ^d la conductivité spécifique de surface de la couche diffuse ;
- d_0 le diamètre du grain ;
- τ_0 la constante de relaxation associée au diamètre d_0 avec

$$\tau_0 = \frac{d_0^2}{8D_i}$$

D_i est le coefficient de diffusion des ions dans la couche de Stern. Il est lié à la mobilité ionique par la relation de Nernst-Einstein :

$$D_i = \frac{k_B T \beta_i}{|q_i|}$$

où k_B est la constante de Boltzman $1,3806 \times 10^{-23} JK^{-1}$, q_i est la charge de l'élément i et T est la température en K .

Ils définissent des limites asymptotiques de la conductivité de surface en BF, σ_S^0 , et en HF, σ_S^∞ telles que :

$$\sigma_S^* = \sigma_S^\infty + \frac{\sigma_S^0 - \sigma_S^\infty}{1 + j\omega\tau_0}$$

Avec

$$\sigma_S^0 = 4 \frac{\Sigma^d}{d_0}$$

$$\sigma_S^\infty = 4 \frac{\Sigma^d + \Sigma^S}{d_0}$$

Ceci suppose que seule la couche diffuse contribue à la conduction en BF alors qu'en HF, la couche de Stern et la couche diffuse contribuent.

Pour étendre la définition ci avant, on montre qu'on peut relier la distribution de temps de relaxation mesurée à une distribution de tailles de particules. En supposant que les effets de chaque particule sont superposés, on peut écrire la conductivité de surface en fonction d'une

distribution $g(\tau)$:

$$\sigma_S^* = \sigma_S^\infty + (\sigma_S^0 - \sigma_S^\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau$$

$$\int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1$$

En supposant que $g(\tau)$ est due à une distribution normalisée de grains de diamètres D $f(D)$, ils obtiennent après quelques manipulations :

$$\sigma_S^* = \sigma_S^\infty + (\sigma_S^0 - \sigma_S^\infty) \frac{\int_0^\infty f(D) \frac{1}{1 + j\omega\tau} d\ln D}{\int_0^\infty f(D) d\ln D}$$

Avec

$$\sigma_S^0 = 4\Sigma^d \int_0^\infty f(D) d\ln D$$

$$\sigma_S^\infty = 4(\Sigma^d + \Sigma^S) \int_0^\infty f(D) d\ln D$$

Par analogie, ils obtiennent :

$$\frac{d(D)d\ln D}{E_h} = g(\tau)d\tau$$

$$E_h = \int_0^\infty f(D)d\ln D$$

Pour pouvoir obtenir un modèle prédictif en fonction de la distribution granulométrique et des conductances spécifiques de surface, ils doivent définir une relation entre $g(\tau)$ et $f(D)$. Ils le font en différenciant la relation entre τ et D (donnée précédemment avec d_0) et en introduisant la fonction $F(s)$ qui décrit la distribution des grains en fonction de $\ln(D)$:

$$F(s) = \frac{f(d_0 \exp(s/2))}{\int_0^\infty f(d_0 \exp(s/2)) ds}$$

$$s = 2 \ln \left(\frac{D}{d_0} \right) = \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)$$

Ils vérifient la propriété $g(\tau)d\tau = F(s)ds$, ce qui signifie que la probabilité d'avoir un temps de relaxation entre τ et $\tau + d\tau$ est la même que celle d'avoir s compris entre s et $s + ds$.

Si la granulométrie est une distribution lognormale de diamètre médian D_{50} et d'écart type $\hat{\sigma}$, alors on peut écrire :

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\hat{\sigma}} \exp \left[-\frac{(\ln D - \ln D_{50})^2}{2\hat{\sigma}^2} \right]$$

$$E_h = \frac{1}{D_{50}} \exp \left(\frac{\hat{\sigma}^2}{2} \right)$$

$$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(2\hat{\sigma})\tau} \exp \left[-\frac{\ln(\tau/\tau_0)}{\sqrt{2}(2\hat{\sigma})} \right]$$

Revil et Florsch (2010) insèrent ensuite la conductivité de surface dans un modèle linéaire qui considère une contribution parallèle de l'électrolyte et de la conductivité de surface :

$$\sigma^* = \frac{1}{F} [\sigma_w + (F - 1)\sigma_S^*]$$

La conductivité complexe est censée correspondre à un modèle Cole-Cole.

$$\sigma^* = \sigma^\infty + \frac{\sigma^0 - \sigma^\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^\alpha}$$

Où α est le coefficient de dispersion Cole-Cole, compris entre 0 et 0.5 (Revil *et al.*, 2014), et σ^0 et σ^∞ sont respectivement les limites asymptotiques BF et HF de la conductivité telles que :

$$\sigma^0 = \frac{1}{F} [\sigma_w + (F - 1)\sigma_S^0]$$

$$\sigma^\infty = \frac{1}{F} [\sigma_w + (F - 1)\sigma_S^\infty]$$

Ce modèle linéaire de conductivité complexe est dérivé d'une loi des mélanges (voir leur annexe A). Si on suppose que la conductivité est la somme des contributions volumiques de la conductivité de l'électrolyte et de contribution volumique de la conductivité de surface, alors on peut écrire :

$$\sigma = \phi\sigma_w + (1 - \phi)\sigma_S$$

Comme ceci n'est pas consistant avec la loi d'Archie, il faudrait remplacer ϕ par $1/F$ dans l'équation précédente, d'où le modèle linéaire correspondant. $1/F$ correspond à une porosité connectée donc la contribution volumique effective de l'électrolyte. L'électrolyte dans les pores non-connectés ne contribue pas à la conduction globale.

A.1.3 Dépendance en saturation

Les développements précédents sont fait dans le cas d'un milieu saturé. Pour les milieux non saturés, le modèle le plus populaire est l'extension du modèle de Revil et Florsch (2010), réalisée par Schmutz *et al.* (2010). En parallèle, les travaux de Jougnot *et al.* (2010) développent le modèle proposé par Leroy et Revil (2009). Les travaux de Jougnot *et al.* (2010) et Schmutz *et al.* (2010) s'appuient donc sur une base mécanistique similaire qui consiste à prendre en compte la polarisation de la couche de Stern. La dimension caractéristique associée à la période de relaxation est la taille du grain.

Travaux de Schmutz *et al.* (2010)

Pour une distribution granulométrique lognormale faiblement étendue comme celle décrite précédemment (caractérisée par D_{50} , $\hat{\sigma}$, respectivement le diamètre médian et la déviation standard), la phase mesurée présente un pic à la fréquence f_0 , définie par :

$$\frac{1}{f_0} = \tau_0 = \frac{v D_{50}^2}{8 D_S^i}$$

D_S^i est le coefficient de diffusion des ions dans la couche de Stern. Schmutz *et al.* (2010) introduisent le paramètre de tortuosité v d'après les travaux de Binley *et al.* (2010) qui montrent une variation de la période de relaxation avec la température. Comme la variation de température change les propriétés de diffusion, ils en déduisent que la tortuosité doit être prise en compte dans la période de relaxation¹. Le développement de la conductivité complexe en milieu partiellement saturé est donné par Schmutz *et al.* (2010) :

$$\begin{aligned} \sigma' &= \frac{s_w^n}{F} \left[\sigma_w + (F-1) \frac{4 \Sigma^S}{s_w D_{50}} \right] \approx \frac{s_w^n}{F} \sigma_w \\ \sigma'' &\approx -\frac{s_w^n}{F} \sigma_S^\infty (F-1) \frac{\omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \end{aligned}$$

Avec $F = \phi^{-m}$, le facteur de forme, s_w la saturation en eau associée au facteur de saturation d'Archie n, σ_w la conductivité de l'eau, σ_S^∞ la conductivité de surface à haute fréquence qui peut s'exprimer en fonction du diamètre moyen des particules, de l'écart type de la

1. À ma connaissance, c'est la seule publication qui reprend comme telle cette notion dans l'expression de la fréquence de relaxation

distribution granulométrique $\hat{\sigma}$ et de la conductivité spécifique de surface Σ^S :

$$\sigma_S^\infty = \frac{2}{D_{50}} \Sigma^S \exp\left(\frac{1}{2}\hat{\sigma}^2\right)$$

La phase $\varphi = \arctan \frac{\sigma''}{\sigma'}$ est alors :

$$\varphi \approx -\arctan \left[\frac{\sigma_S^\infty (F-1) \omega \tau_0}{s_w \sigma_w (1 + \omega^2 \tau_0^2)} \right]$$

À f_0 , $\varphi = \varphi_0$ et on peut écrire :

$$\begin{aligned} \sigma'_0 &\approx \frac{s_w^n}{F} \sigma_w \\ \sigma''_0 &\approx \frac{s_w^{n-1}}{2F} \sigma_S^\infty (F-1) \\ \varphi_0 &\approx -\frac{\sigma_S^\infty (F-1)}{2s_w \sigma_w} \end{aligned}$$

Ou encore :

$$\begin{aligned} \varphi_0 &\approx -\frac{\sigma_S^\infty (F-1)}{2s_w \sigma_w + \sigma_S^\infty (F-1)} \\ \varphi_0 &\approx -\frac{2\Sigma^S (F-1)}{\sigma_w D_{50}} \exp\left(\frac{1}{2}\hat{\sigma}^2\right) s_w^{-1} \end{aligned}$$

Sous l'hypothèse des fortes porosités, on peut développer le terme $(F-1)$:

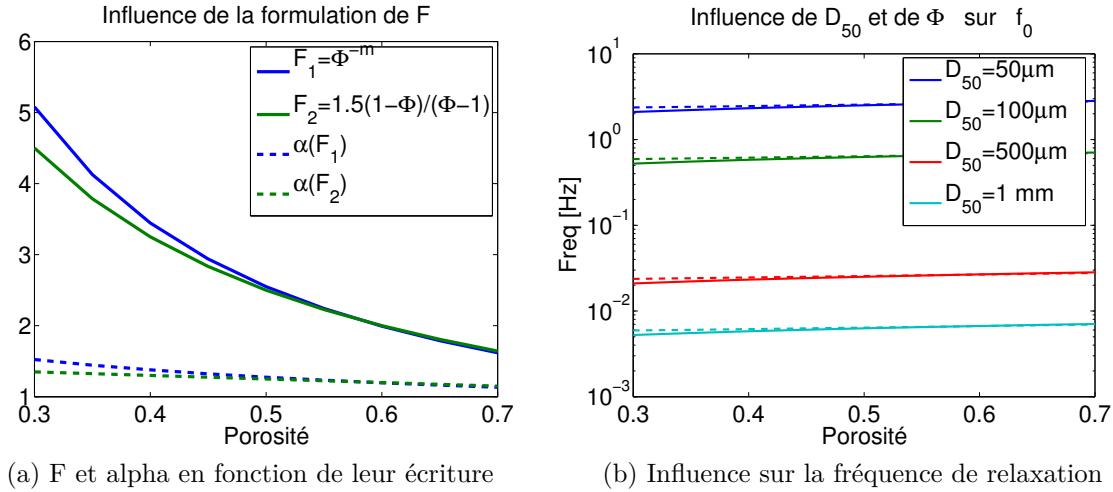
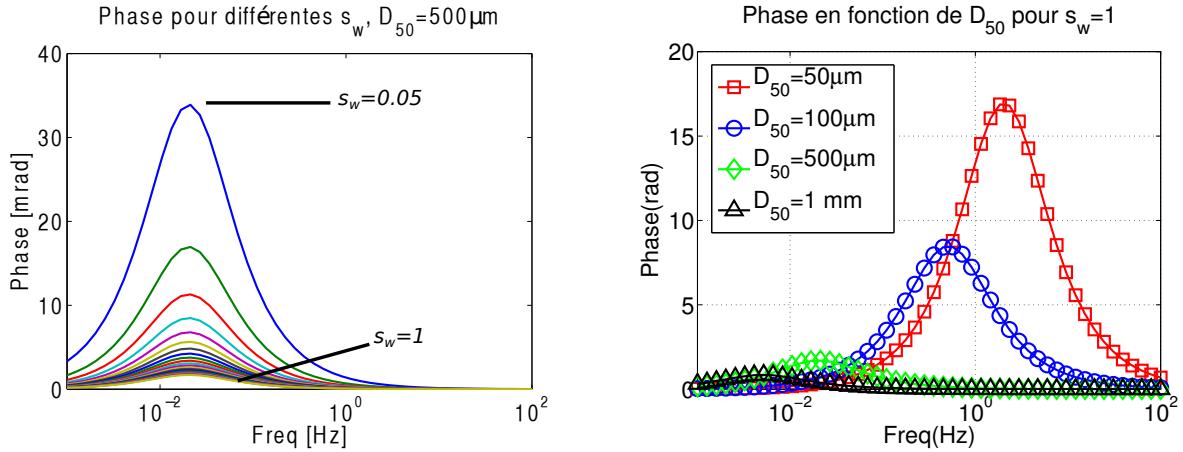
$$F-1 = \frac{3}{2} \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right)$$

Le facteur de forme F peut avoir deux écritures différentes. Pour faciliter la suite des calculs, on illustre l'influence de l'écriture de F pour une porosité comprise entre 0.3 et 0.7 (Figure A.1).

Pour les valeurs fournies par Schmutz *et al.* (2010), on a simulé la réponse en phase de la résistivité en fonction de la saturation et du diamètre des grains.

Dans le modèle proposé, la valeur de la fréquence de relaxation n'est pas dépendante de la saturation. Ceci n'est pas concordant avec les résultats expérimentaux de Schmutz *et al.* (2010) qui montrent un pic de phase qui se décale vers les hautes fréquences lorsque la saturation augmente. Leur modèle repose sur de nombreuses hypothèses :

- La mobilité des ions est identique dans la couche de Stern et dans la couche diffuse à la mobilité des ions dans l'eau libre. Ceci peut être vrai si les ions gardent leurs

Figure A.1 Influence de l'écriture de F Figure A.2 Application du modèle de Schmutz *et al.* (2010) pour l'observation de la phase.

- coquilles hydratantes (et donc pour les ions monovalents) ;
- Les ions mobiles sont considérés entièrement dissous dans l'électrolyte ;
 - La partie réelle de la conductivité est attribuée au fluide ;
 - La conductivité est linéaire par rapport à la conductivité du fluide ;
 - La polarisation de Maxwell Wagner est ignorée ainsi que la polarisation de membrane. Si les grains deviennent trop petits, la polarisation de la couche de Stern aura lieu à plus hautes fréquences où la polarisation de MW est prédominante ;
 - La distribution granulométrique est peu étendue ;
 - L'accumulation des charges à l'interface fluide mouillant (eau) et fluide non mouillant (air ou huile non mouillante) est négligée.

Travaux de Jougnot *et al.* (2010)

Dans les travaux de Schmutz *et al.* (2010), les différents degrés de saturation en eau sont obtenus en utilisant une huile non mouillante. On suppose que les objectifs d'application à long terme sont tournés vers la quantification de la quantité exploitables d'hydrocarbures dans les sables bitumineux. Les travaux de Jougnot *et al.* (2010) sont orientés sur les propriétés de transports des sols (hydrauliques et thermiques). Le fluide non mouillant est l'air. Ils prennent en compte le degré de saturation s_w sur la phase liquide en réalisant les changements de variables suivants :

$$\frac{1}{F} \rightarrow \frac{(s_w - s_w^c)}{F}$$

$$\bar{Q}_V \rightarrow \frac{\hat{Q}_V}{s_w}$$

où s_w^c est un seuil de percolation au dessous duquel la phase liquide n'est plus connectée. Par conséquent, uniquement la conductivité de surface intervient sous ce degré de saturation. Si on néglige les charges à l'interface air/liquide, l'équilibre des charges dans la phase fluide s'écrit :

$$\frac{\hat{Q}_V}{s_w} + \frac{S}{V_w} Q_S = 0$$

où Q_S est la densité surfacique de charge (C/m^2) à l'interface solide/électrolyte S , V_w est le volume de la phase liquide et \hat{Q}_V/s_w représente l'excès de charge dans la partie fluide.

De façon similaire aux travaux de Revil et Florsch (2010), la conductivité complexe est donnée par :

$$\sigma^* = \frac{1}{F} [(s_w - s_w^c) \sigma_w^* + (F - 1) \sigma_S^*]$$

La conductivité du fluide est décrite par :

$$\sigma_w^* = \sigma_w + j\omega \varepsilon_w$$

où $\varepsilon_f = 80\varepsilon_0$ est la permittivité de l'eau, et σ_w est donnée par :

$$\sigma_w = \sum_1^n q_i \beta_i \frac{\hat{C}_i}{s_w}$$

\hat{C}_i est la concentration de l'espèce i dans la phase liquide. \hat{C}_i vérifie l'équilibre avec un réservoir à l'infini de concentration C_i . Elle répond à une distribution de Boltzmann associée

au potentiel moyen dans la phase liquide φ_m :

$$\hat{C}_i = C_i \exp \left(\frac{-q_i \varphi_m}{k_B T} \right)$$

La conductivité de surface est définie d'après Leroy et Revil (2009). Dans le cas d'une distribution uniforme de grains de diamètre d :

$$\sigma_s = \frac{2\Sigma_S^\infty}{d} \left(1 - \frac{1}{j\omega\tau} \right)$$

Où $\Sigma_S^\infty = e\beta^S \Gamma^S$ est la contribution de la couche de Stern aux hautes fréquences, e est la charge élémentaire, β^S la mobilité dans la couche de Stern et Γ^S la densité surfacique de sites dans la couche de Stern ($/m^2$).

Les résultats expérimentaux s'accordent avec ceux de Schmutz *et al.* (2010). L'amplitude de phase augmente lorsque la saturation diminue. Cependant, le décalage du spectre de phase vers les hautes fréquences avec la désaturation n'est pas visible.

A.1.4 Développement de POLARIS

Tout comme les modèles précédents, POLARIS s'appuie sur la polarisation de la couche de Stern comme mécanisme prédominant à basse fréquence. Les spectres de conductivité complexe observés par la littérature permettent de dissocier deux types de milieux. Le type I montre une faible dépendance en fréquence, le type II montre un pic de phase. Le type II correspond aux milieux étudiés précédemment c'est à dire des granulométries peu étendues et des grains sphériques. On vient de fournir des développements pour le type II. Le modèle POLARIS (Revil, 2012) s'intéresse uniquement au type I, soit les granulométries étendues et les sables argileux. La figure A.3 schématise les assemblages correspondants à chaque type de sol. Revil (2012) base son approche sur la théorie des milieux effectifs :

$$\sigma^* = \frac{\sigma_w}{F} \left(\frac{1 - \frac{\sigma_S^*}{\sigma_w}}{1 - \frac{\sigma_S^*}{\sigma^*}} \right)^m$$

Il développe la partie en phase pour les faibles salinités :

$$\sigma' \approx \sigma'_S$$

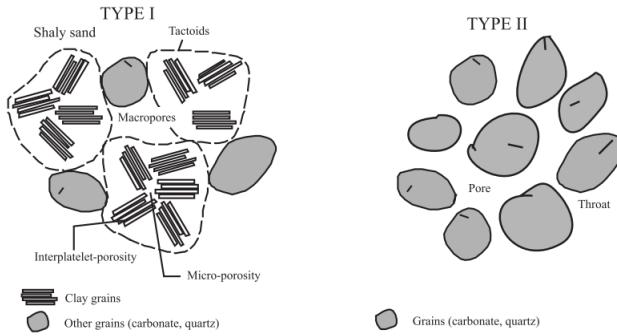


Figure A.3 Types I et II d'après Revil (2012)

et les fortes salinités :

$$\sigma' = \frac{1}{F} [\sigma_w + m(F-1)\sigma'_S]$$

Du est le nombre de Dukhin $Du = \frac{\sigma'_S}{\sigma_w}$. Les fortes salinités sont définies par $Du \ll 1$ et les faibles salinités sont définies par $Du \gg 1$. La partie réelle de la conductivité de surface σ'_S est donnée par la relation :

$$\sigma'_S = \frac{2}{3} \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) \beta_S Q_V$$

où β_S est une mobilité apparente prenant en compte la mobilité dans la couche de Stern β_+^S et dans la couche diffuse β_+ :

$$\beta_S = f\beta_+^S + (1-f)$$

La partie en quadrature de la conductivité est égale à la partie en quadrature de la conductivité de surface. Comme la dépendance en fréquence est négligée, on a :

$$\sigma'' = -4E_h \Sigma_S$$

avec l'équivalence :

$$\frac{2}{3} \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) f\beta_+^S Q_V \Leftrightarrow 4E_h \Sigma_S$$

et donc :

$$\sigma'' = -\frac{2}{3} \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) f\beta_+^S Q_V$$

Il s'ensuit donc naturellement les relations suivantes :

$$\sigma'' = -\frac{2}{3} f\beta_+^S \gamma_s CEC$$

et

$$\sigma'' = -\frac{2}{3} f\beta_+^S \gamma_s Q_S S_{sa}$$

comme $CEC = Q_S S_{sa}$ où S_{sa} est la surface spécifique des grains, et γ_s est la densité des particules solides.

La conductivité ainsi décrite est indépendante de la fréquence et elle est valable pour les milieux saturés. Dans le cas des milieux non saturés, Revil (2012) propose les changements de variable suivants en s'appuyant sur les travaux de Vinegar et Waxman (1984) et Revil (1999) :

$$\frac{1}{F} \rightarrow \frac{s_w^n}{F}$$

$$Q_V \rightarrow Q_V s_w^{-1}$$

où n est le facteur de saturation d'Archie. À fortes porosités, on aura alors :

$$\sigma''(s_w) = -\frac{2}{3} \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) f \beta_+^S Q_V s_w^{n-1}$$

Soit $\sigma''(s_w) \approx \sigma''(s_w = 1) s_w^{n-1}$

A.1.5 Modèle généralisé : Revil (2013a)

Il semblerait que le but ultime d'André Revil soit de fournir un modèle unifié pour expliquer la polarisation du mHz au GHz. La tâche est ardue et il doit malheureusement s'attaquer au cas par cas. Son modèle généralisé est décrit dans sa publication de 2013a.

La première étape consiste à évaluer la contribution des phases sur le REV :

$$\sigma = \sigma_s + \frac{\phi s_w}{\alpha_w} (\sigma_w - \sigma_s) - \frac{1 - s_w}{\alpha_a} \phi \sigma_s$$

Lorsque $\sigma_s \rightarrow 0$ alors la loi d'Archie doit être validée :

$$\sigma \rightarrow \frac{\phi s_w}{\alpha_w} \sigma_w = \frac{1}{F} s_w^n \sigma_w$$

Les différentes phases sont reliées par la relation :

$$\frac{1 - s_w}{\alpha_a} \phi = \frac{1}{F} - \frac{\phi s_w}{\alpha_w}$$

L'approche algébrique menée est valable pour la conductivité complexe et pour la permittivité. On a alors les relations suivantes :

$$\sigma^* = \frac{1}{F} [s_w^n \sigma_w + (1 - F) \sigma_s^*]$$

$$\varepsilon' = \frac{1}{F} [s_w^n \varepsilon_w + (1 - s_w^n) \varepsilon_a + (F - 1) \varepsilon_s]$$

En BF, la conductivité de surface (avec uniquement la contribution de la couche diffuse) s'écrit :

$$\sigma_s^0 = \frac{\beta_+}{\alpha_w} Q_d \frac{S}{V_s}$$

$$Q_d \frac{S}{V_s} = \gamma_s (1 - f) CEC$$

$$\frac{1}{\alpha_w} = \frac{s_w^{n-1}}{F\phi}$$

$$\sigma_s^0 = \frac{\beta_+}{\alpha_w} Q_d \frac{S}{V_s}$$

$$\sigma_s^0 = \frac{1}{F\phi} \beta_+ s_w^{n-1} \gamma_s (1 - f) CEC$$

On obtient une relation similaire à haute fréquence en ajoutant la contribution de la couche de Stern :

$$\sigma_s^\infty = \frac{1}{F\phi} (\beta_+ (1 - f) + \beta_+^S f) s_w^{n-1} \gamma_s CEC$$

Revil (2013a) normalise la chargeabilité par σ_∞ , soit $M_n = M\sigma_\infty = \sigma_0 - \sigma_\infty$:

$$M_n = s_w^{n-1} \left(\frac{F - 1}{F} \right) \left(\frac{1}{F\phi} \right) \gamma_s \beta_+^S f CEC$$

Comme on a pu le voir à travers les travaux de Revil et Florsch (2010), Schmutz *et al.* (2010) et Revil (2012), on distingue deux types de dépendances en fréquence. Pour le type I, trois domaines semblent être définis sur la partie en quadrature, encadrés par deux fréquences f_p et f_d . Pour le type II, seul un pic à la fréquence f_p est observable. f_p représente la fréquence associée à la polarisation de la couche de Stern :

$$f_p = \frac{D_i^S}{\pi \Lambda^2 s_w^2}$$

f_d est associé à la transition entre la polarisation BF et l'effet diélectrique HF :

$$f_d = -\frac{\sigma''}{2\pi\varepsilon'}$$

Pour le type I, Revil (2013a) fournit un modèle implicite qui suppose que pour les fréquences inférieures à f_p , la conductivité suit un modèle de Warburg :

$$\sigma' = \sigma_0 + M_n \left(\frac{f}{f_p} \right)^{1/2}, \quad f < f_p \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma' = \sigma_\infty, \quad f > f_p \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma'' = -M_n \left(\frac{f}{f_p} \right)^{1/2}, \quad f < f_p \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma'' = -M_n, \quad f > f_p \quad (\text{A.4})$$

$$(\text{A.5})$$

Pour le type II, une distribution de temps de relaxation de type Cole-Cole est suggérée :

$$\sigma^* = \sigma_\infty - \frac{M_n}{1 + (j\omega\tau_p)^c}$$

$$\sigma' = \sigma_\infty M_n \left[1 - \frac{\sinh [c \ln(\omega\tau_p)]}{\cosh [c \ln(\omega\tau_p)] + \sin [\pi/2(1-c)]} \right] \quad (\text{A.6})$$

$$\sigma'' = -\frac{M_n}{2} \left[\frac{\cos [c \ln(\omega\tau_p)]}{\cosh [c \ln(\omega\tau_p)] + \sin [\pi/2(1-c)]} \right] \quad (\text{A.7})$$

A.2 Polarisation de membrane : récents développements

A.2.1 Impédance de Marschall&Madden

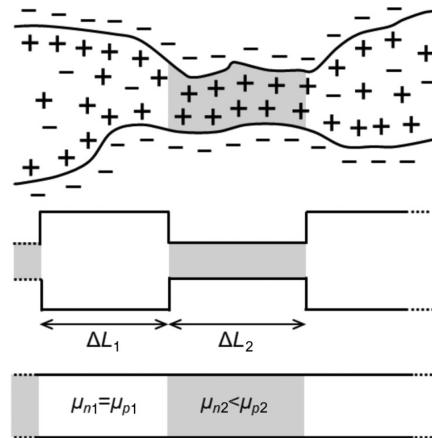


Figure A.4 Polarisation de membrane (Extrait de Bücker et Hordt, 2013). μ_1 et μ_2 représentent respectivement les mobilités ioniques de la zone 1 et de la zone 2. p et n désignent respectivement les cations et les anions.

La polarisation de membrane est due à la présence de gradients de concentration et aux variations des mobilités ioniques, généralement liées aux zones de constriction (Figure A.4). Pour des électrolytes univalents, les densités de courant des cations et des anions sont reliées à leurs concentrations respectives par le système suivant :

$$\mathbf{j}_p = -FD_p \nabla c_p + F\beta_p c_p \mathbf{E} \quad (\text{A.8})$$

$$F \frac{\partial c_p}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j}_p \quad (\text{A.9})$$

$$\mathbf{j}_n = -FD_n \nabla c_n - F\beta_n c_n \mathbf{E} \quad (\text{A.10})$$

$$F \frac{\partial c_n}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j}_n \quad (\text{A.11})$$

$$\mathbf{j}_T = \mathbf{j}_p - \mathbf{j}_n \quad (\text{A.12})$$

Où p et n représentent respectivement les cations et les anions, D_i et β_i sont respectivement les coefficients de diffusion et les mobilités ioniques, et c_i est la concentration de l'espèce. On rappelle que β et D sont reliées par la relation de Nernst-Enstein :

$$D = \frac{\beta k_B T}{e}$$

Les nombres de transport ionique t_p et t_n représentent la proportion de courant dues aux

cations et aux anions :

$$t_p = \frac{\beta_p c_p}{\beta_p c_p + \beta_n c_n}$$

$$t_n = \frac{\beta_n c_n}{\beta_p c_p + \beta_n c_n}$$

Pour développer l'impédance due à la polarisation de membrane, il existe deux approches :

- On peut considérer que les mobilités cationiques et anioniques sont similaires $\beta_n \approx \beta_p$ comme dans l'approche de Titov *et al.* (2002) ;
- On peut considérer que les concentrations sont égales $c_n \approx c_p$ et que les zones actives et passives sont déterminées par une augmentation ou une diminution de la mobilité, soit l'approche de Marshall et Madden (1959)

On désignera par les indices 1 et 2, les pores longs et les pores courts. Bücker et Hordt (2013) développent l'impédance décrite par Marschall & Madden :

$$Z(\omega) = Z_{DC} \left[1 - \eta_0 \left(1 - \frac{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}}{\frac{L_1}{\tau_1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right) \right]$$

Avec

$$Z_{DC} = \frac{k_B T}{e c_0 F} \left[\frac{L_1}{D_{p1} + D_{n2}} + \frac{L_2}{D_{p2} + D_{n2}} + \frac{8 (t_{n2} t_{p1} - t_{n1} t_{p2})^2}{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}} \right]$$

$$\eta_0 = \frac{k_B T}{e c_0 F} \frac{8 (t_{n2} t_{p1} - t_{n1} t_{p2})^2}{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}} \frac{1}{Z_{DC}}$$

$$\tau_i = \frac{L_i^2 (D_{pi} + D_{ni})}{8 D_{pi} D_{ni}}$$

La valeur asymptotique en HF est donnée par :

$$Z_\infty = \frac{k_B T}{e c_0 F} \left[\frac{L_1}{D_{p1} + D_{n2}} + \frac{L_2}{D_{p2} + D_{n2}} \right]$$

Bücker et Hordt (2013) définissent deux ratios :

$$A = \frac{L_1}{L_2}$$

$$C = \frac{\beta_1}{\beta_2}$$

Un grand ratio A amène nécessairement à des fortes polarisabilités η_0 , alors qu'une augmen-

tation de C conduit à une augmentation de la polarisabilité seulement si le ratio A augmente. Ceci définit deux régimes limites :

- cas des pores longs et réduits : modèle LNP (*Long and Narrow Pores*) $A \ll C/100$;
- cas des pores courts et réduits : modèle SNP (*Short and Narrow Pores*) $A \gg 5C$.

A.2.2 LNP : $A \ll C/100$

Pour ce cas, $A < C/100$ et $\beta_{p1} \approx \beta_{p2} \approx \beta_{n1}$ et Bücker et Hördt (2013) développent l'expression de Z_{LNP} :

$$Z_{LNP}(\omega) = Z_{DC} \left[1 - \eta_0 \left(1 - \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_1}}{\sqrt{j\omega\tau_1}} \right) \right]$$

Le spectre est équivalent à un modèle de Cole-Davidson (Cole-Cole avec asymétrie). La période de relaxation correspondante au pic de fréquence est donnée par :

$$\tau_{LNP} \approx \left[0.0222 + (0.1374 - 0.1245\eta_0)^{1/2} \right] \tau_1$$

Dans le cas de faibles chargeabilités ($\eta_0 \ll 1$), on a l'approximation

$$\tau_{LNP} \approx 0.1 \frac{L_1^2}{D}$$

où $D \approx D_{n1} \approx D_{p1}$ est le coefficient de diffusion dans les zones actives soit les long pores. Ceci correspond aux résultats modélisés par Blaschek et Hördt (2009), qui obtiennent un temps de relaxation τ :

$$\tau \approx 0.0998 \frac{L_1^2}{D}$$

A.2.3 SNP : $A \gg 5C$

Bücker et Hördt (2013) développent un modèle analogue à celui de Titov *et al.* (2002). Ils supposent que $\beta_{p1} \approx \beta_{p2} \approx \beta_{n1}$ et qu'il y a une réduction de la mobilité anionique dans la zone active. Sous les conditions $\omega\tau_1 \gg 1$ et $\omega\tau_2 < 1$, l'impédance peut être approximée par :

$$Z_{SNP}(\omega) = Z_{DC} \left[1 - \eta_0 \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{j\omega\tau'}} \right) \right]$$

Avec

$$\tau' = \tau_2 \frac{D_{p1}t_{n1}}{D_{p2}t_{n2}}$$

La période de relaxation correspondant au maximum de pic de phase est donnée par :

$$\tau_{SNP} = (1 - \eta_0)\tau'$$

Pour de faibles chargeabilités, on a alors $\tau_{SNP} \approx \tau'$.

La limite entre les deux régimes est définie par l'équation :

$$A = 0.79(C + 1)$$

A.2.4 Circuit équivalent

Le circuit électrique équivalent correspond à l'impédance Z_∞ en série avec deux impédances de Warburg en parallèle.

$$Z_\omega = Z_\infty + \left[\frac{1}{Z_{W1}(\omega)} + \frac{1}{Z_{W2}(\omega)} \right]^{-1}$$

Avec

$$Z_{Wi}(\omega) = Z_{Di} \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_i}}{\sqrt{j\omega\tau_i}}$$

Où Z_{Di} est l'impédance de diffusion associée à zone i :

$$Z_{Di} = \frac{k_B T}{e c_0 F} 8 (t_{n2} t_{p1} - t_{n1} t_{p2})^2 \frac{\tau_i}{L_i}$$

A.2.5 Prise en compte de l'EDL (et du rayon des pores)

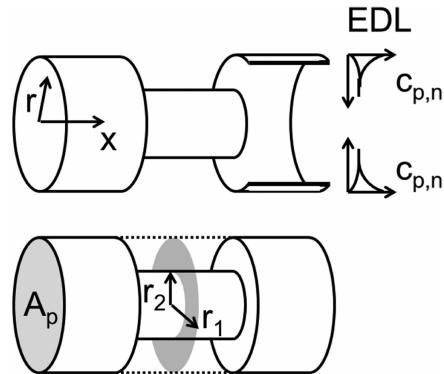


Figure A.5 Paramétrisation de Bücker et Hördt (2013). $r = 0$ est le centre du pore, r_1 est le rayon d'un pore large et r_2 le rayon d'un pore réduit

La mobilité et la concentration des ions sont influencées par la présence de l'EDL. Blaschek

et Hördt (2009), à la suite de leur modélisation, soulignent le besoin d'ajouter la présence des charges de surface (soit la DCE), ce qui est réalisé par Volkmann et Klitzsch (2010). Toutefois, il considèrent une DCE finie de l'épaisseur de la longueur de Debye et la modélisation pose des problèmes de discréétisation (Bücker et Hordt, 2013). Bücker et Hordt (2013) prennent en compte la double couche électrique en considérant la variation de la concentration cationique dans la section du pore. La concentration cationique c_p le long du rayon r du pore est donnée par :

$$c_p(r) = \exp\left(\frac{e\varphi_{cycl}(r)}{k_B T}\right)$$

$$\varphi_{cycl}(r) = \zeta \frac{J_0(jr/\delta)}{J_0(jr_1/\delta)}$$

On note $\langle c_p \rangle$ la concentration intégrée sur la section du pore. Bücker et Hordt (2013) fournissent une valeur corrigée $\langle \bar{c}_p \rangle$ de $\langle c_p \rangle$, compte tenu du coefficient de partition f tel que définit dans les travaux de Revil et Florsch (2010) :

$$\langle \bar{c}_p \rangle = \frac{\langle c_p \rangle - f}{1 - f}$$

Les modélisations menées pour évaluer l'influence du rayon des pores fournissent les résultats suivants :

- si r_1 est très faible alors la constante de temps est indépendante du rayon et de la longueur de pore L_1 . La dépendance de la relaxation est entièrement liée à L_2 ;
- si r_1 est grand alors les longs pores sont aussi les pores larges et τ dépend de L_1 ;
- La dépendance de la réponse par rapport au rayon existe uniquement lorsque les rayons de la zone active et de la zone passive sont proches $r_1 \approx r_2$;
- un maximum de polarisation est obtenu lorsque r_2 est proche de la longueur de Debye et $\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{L_1}{L_2}}$.

A.2.6 Remarques

Les modèles de polarisation de membrane ont pris un retard considérable face aux modèles de polarisation de la double couche, plus facilement paramétrables sur le VER. Toutefois les travaux réalisés par Blaschek et Hördt (2009), Volkmann et Klitzsch (2010), Bücker et Hördt (2013) et Bücker et Hordt (2013) permettent une avancée considérable dans la compréhension de ce phénomène, d'autant plus qu'il est maintenant admis que ce sont les dimensions du réseau poreux qui contrôlent aussi la polarisation de la couche de Stern (Revil *et al.*, 2014). Ces travaux rapportent que les spectres en fréquence peuvent être identifiés à

des modèles Cole-Cole ou Cole-Davidson. Ils mettent aussi en évidence deux régimes, où la distance caractéristique liée à la période de relaxation est soit L_1 , soit L_2 . Ceci concilie les travaux de Titov *et al.* (2002) et les modélisations de Blaschek et Hördt (2009), qui trouvent une dépendance du temps de relaxation respectivement avec L_2 et L_1 .

Bücker et Hördt (2013) montrent la possibilité de fusionner les propriétés de l'EDL avec la polarisation de membrane ce qui est une avancée pour concilier les deux courants de pensée exposés dans cette annexe. Les travaux de Revil et associés suggèrent régulièrement d'introduire la polarisation de membrane à la polarisation de la couche de Stern grâce à l'utilisation des nombres de transports, ce qui est une approche similaire à celle de Bücker et Hördt (2013).

On peut espérer que les modèles de polarisation de membrane, intégrés sur un VER, pourront bientôt relier les paramètres géométriques L_1 , L_2 , r_1 et r_2 au facteur de forme F et au rayon dynamique de pore Λ .

La prise en compte de la saturation partielle est faite de façon implicite par Titov *et al.* (2004). Si on suppose que les pores courts et restreints sont toujours saturés (au dessus du seuil de percolation) alors la désaturation se manifeste par l'apparition d'air dans les pores larges (Figure A.6). Comme on néglige l'accumulation des charges à l'interface air/électrolyte et que l'air est électriquement résistant alors la désaturation correspondrait à une réduction du rayon effectif du pore large. Par rayon effectif, on désigne le rayon équivalent au pore en condition saturé. Ce concept est présenté figure A.7.

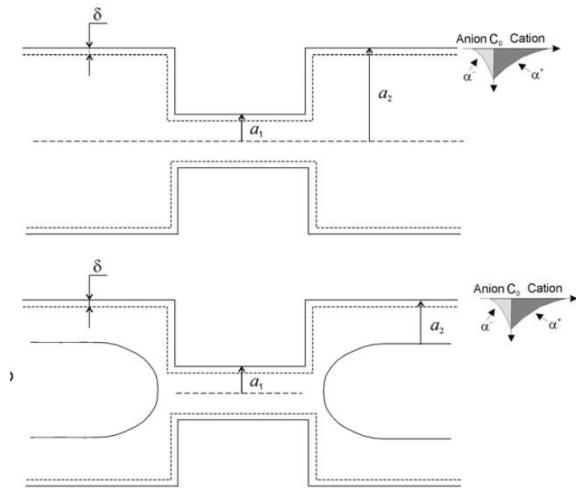


Figure A.6 Paramétrisation de Titov *et al.* (2004)

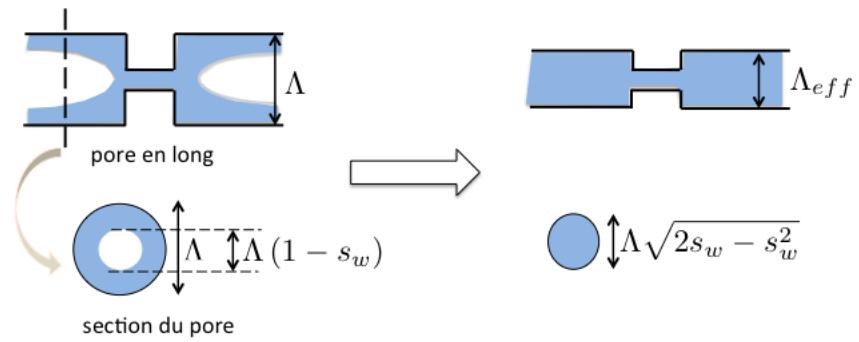


Figure A.7 Changement de géométrie du problème vu par le courant dans le cas où on néglige totalement l'interface air/électrolyte.

ANNEXE B COMPARAISON FUCHS VS SP200

B.1 Comparaison de Systèmes

Alors que le SIP-Fuchs III était disponible à l'École Polytechnique de Montréal, on a envisagé de se procurer un appareil pour faire de la PPS au Laboratoire Régional de Rouen. Ceci a engendré une réflexion sur les différents systèmes utilisés pour faire de la spectroscopie d'impédance.

Pour réaliser les mesures de Polarisation Provoquée Spectrale au Laboratoire de Rouen, il faut se procurer le matériel de mesure adéquat. Ce matériel doit répondre à deux besoins : permettre d'avancer rapidement dans les travaux de la thèse et offrir un champ d'application suffisant grand pour des applications de recherche postérieures. Ici, on s'oriente vers la caractérisation des matériaux sur large bande de fréquence dans le domaine des basses fréquences. Alors que la PPS s'applique généralement entre 1 mHz et 50 kHz, on envisage à long terme des applications par électrodes capacitifs qui nécessitent des fréquences plus élevées. Dans la recherche de matériel, on s'appuiera sur la littérature d'application de la PPS, sur le prix, l'accessibilité du dispositif, son champ d'application et son temps de prise en main.

Le terme Polarisation Provoquée Spectrale est plutôt dédié à la géophysique appliquée. Néanmoins, l'analyse de l'impédance complexe sur une large bande de fréquence est aussi présente en électrochimie et en biomédical. On parle alors de spectroscopie d'impédance. Ces domaines sont très avancés en terme de pratique et les systèmes sont associés avec des logiciels qui réalisent automatiquement les calculs nécessaires. En géophysique, on en est encore à la compréhension des mécanismes dans le milieu et à l'analyse complète et détaillée du spectre. De plus, les échantillons et les milieux étudiés peuvent prendre différentes formes et différentes échelles. En laboratoire, ça s'étend de l'échantillon cylindrique de 2 cm de longueur et 2 cm de diamètre (Binley *et al.*, 2005) au bac rempli de sable (Schmutz *et al.*, 2010). Sur le terrain, les profils électriques peuvent être très étendus. Le matériel doit être capable d'injecter un courant suffisamment élevé, et il doit être assez robuste pour fonctionner à différentes températures et dans des milieux poussiéreux.

Dans les laboratoires de géophysique, on trouve deux types de systèmes :

- Les systèmes dédiés : ils sont généralement prêts à l'emploi après installation de l'interface développé par le constructeur de l'appareil ;
- Les systèmes composés : ce sont des montages d'instruments polyvalents qui sont associés pour faire de la PPS. Ils sont constitués d'un générateur de signaux basses fréquences, d'une carte d'acquisition, d'amplificateurs différentiels à haute impédance

et d'une résistance de référence (Ulrich et Slater, 2004; Vanhala et Soininen, 1995). Pour ce type de montage, il faut développer son propre interface pour l'acquisition des mesures.

Les systèmes composés présentent un temps de mise en œuvre et de prise en main, qui est souvent plus long que les systèmes dédiés. Il font appel à une connaissance avancée de l'objet d'étude. Néanmoins, une fois en place, ils sont plus adaptés car conçus pour un besoin spécifique. Ils permettent aussi de comprendre en détail la mesure, ce qui n'est pas toujours le cas pour les systèmes dédiés.

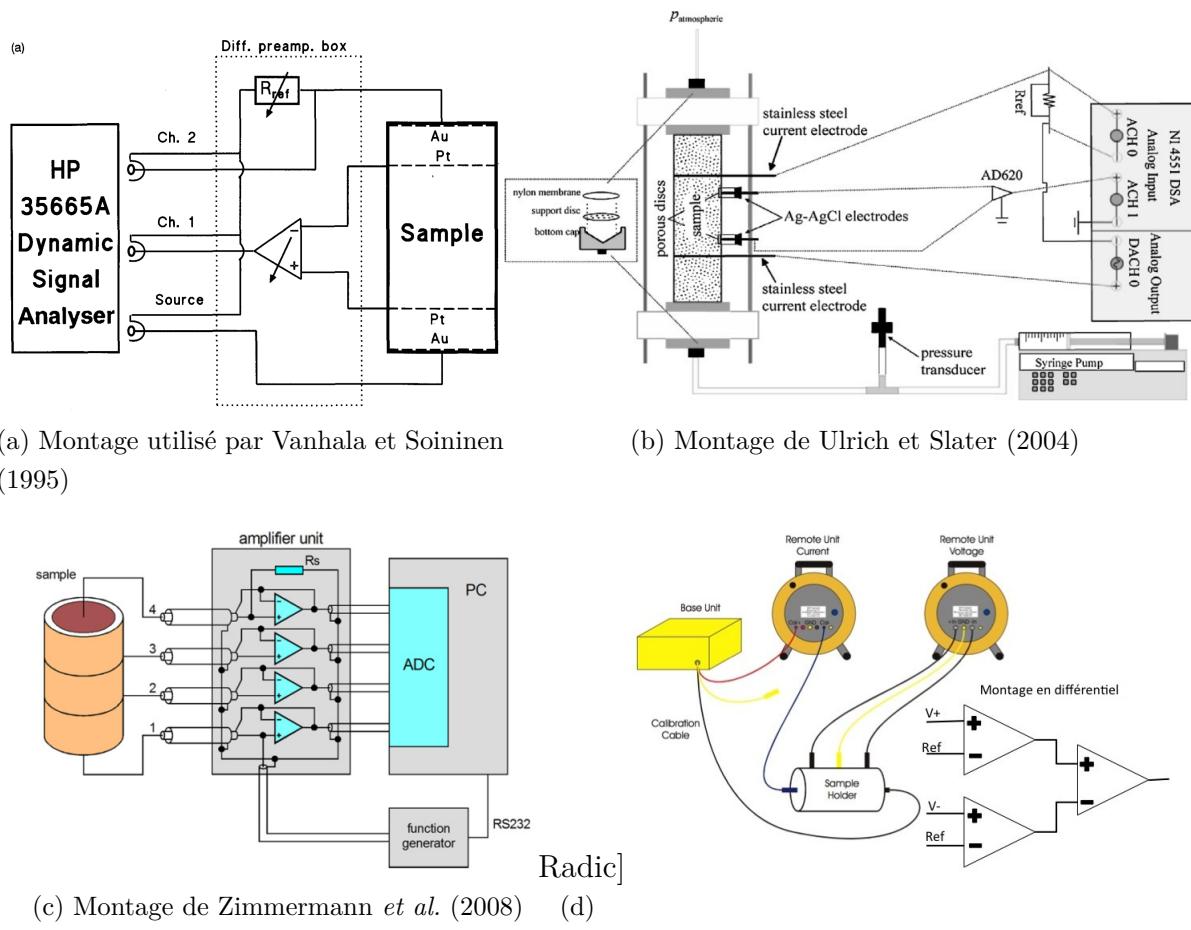


Figure B.1 Systèmes à travers la littérature

Tous les montages de la figure B.1 ont deux points communs :

- Ce sont des montages dits à 4-points : les électrodes d'injection et les électrodes de potentiel sont dissociées. Comme le courant polarise les électrodes de courant, dissocier la mesure du potentiel de l'injection de courant permet de limiter la polarisation aux électrodes de potentiel ;

- La présence des pré-amplificateurs : idéalement, l'acquisition du potentiel se fait sur une entrée haute impédance ($10^{12} \Omega$) pour éviter la présence de courant dans les électrodes et ainsi limiter l'influence de l'électrode sur la mesure.

Une description complète d'un systèmes de PPS est donnée par Egon Zimmerman (Figure B.2).

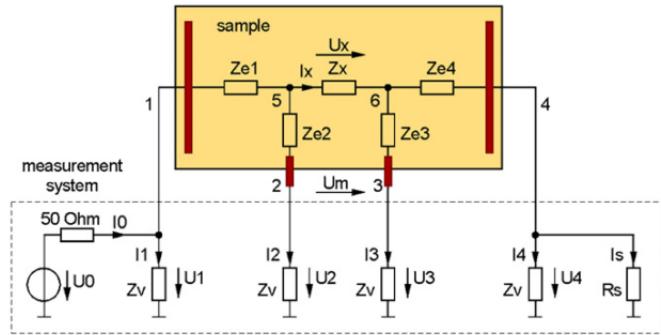


Figure B.2 Schéma électrique pour la mesure PPS, extrait de Zimmermann *et al.* (2008)

Le principe est celui d'un potentiostat. On applique une différence de potentiel aux bornes de l'échantillon et le courant est obtenu via la mesure du potentiel aux bornes d'une résistance connue appelée résistance de shunt R_s . La tension est mesurée aux bornes de deux électrodes au contact de l'échantillon et situées entre les électrodes de courant. La haute impédance aux bornes d'entrée du système d'acquisition doit en principe permettre d'avoir des courants nuls dans les électrodes. Dans tous les montages proposés sur la figure B.1, seul le FUCHS nécessite un point de référence car les entrées sont montées en différentiel par rapport à une masse commune (voir Annexe E, Préliminaires).

Au niveau du prix, les systèmes dédiés sont généralement plus chers (entre 20 000 euros et 80 000 euros) que les systèmes composés (à partir de 5 000 euros). L'investissement pour développer l'application dépend aussi du matériel et de l'expérience déjà à disposition.

Dans notre situation, les délais dans le temps nous incitent à se pencher sur l'acquisition d'un appareil dédié mais à très large bande de fréquence (mHz-MHz). Dans cette optique, nous avons identifié le SP 200 de la société Bio-Logic (BioLogic, 2012). Cet appareil est à l'origine développé pour les mesures en électrochimie. Il permet de réaliser de la spectroscopie d'impédance sur la plage de fréquence $1 \mu\text{Hz}$ -1 MHz. L'acquisition et l'exploitation des données est possible grâce au logiciel EC-Lab. Les fonctions proposées sont orientées directement vers l'électrochimie. Il est possible d'extraire les données en fichier texte 3-colonnes (fréquence, partie réelle, partie imaginaire) pour ensuite les exploiter sous Matlab (ou un autre logiciel de calcul). Nous réalisons ici une comparaison succincte sur entre le SP200 de Bio-Logic et le SIP-Fuchs III de Radic Research dont nous avons déjà une expérience antérieure avec la même

cellule expérimentale (décrise dans l'article en annexe D). Les mesures avec le SIP Fuchs III ont été réalisées en Novembre 2012 à l'Ecole Polytechnique de Montréal. Les mesures avec le SP200 ont été réalisées en Février 2013 à l'IFSTTAR Nantes.

B.1.1 SIP-Fuchs-III

Le Fuchs est conçut pour la mesure PPS sur des matériaux terrestres, en laboratoire ou sur le terrain. L'interface de contrôle repose sur un fichier de configuration (fuchsrun.ini) et un interface d'utilisation développé sous Labview. C'est dans ce fichier que sont stockées les valeurs de calibrage, les fréquences de mesure, les adressages entre l'unité de contrôle et les unités de mesure. Le fichier fuchsrun.ini doit être réécrit manuellement à chaque modification de configuration.

L'interface PC pour les mesures nous permet de régler la tension, ce qui nous indique que le courant injecté est contrôlé en tension. Tous les tests ont été effectués avec une tension de contrôle 0.5 V¹. Les données s'affichent au cours de la mesure. On peut ensuite enregistrer un fichier de données qui comprend toutes les variables de mesures. Un code Matlab a été développé pour extraire uniquement les informations qui nous intéressent, soit 6 colonnes : fréquence (Hz), amplitude (Ω), phase (°), déviation sur l'amplitude, déviation sur la phase, ampérage.

B.1.2 SP200

Le SP 200 est un potentiostat/galvanostat. Ce type d'appareil est principalement utilisé en électrochimie pour l'étude des piles ou des corrosions. Ces appareils ont généralement un temps de réponse très court, ce qui permet une mesure correcte de la phase. L'exactitude en courant et en tension est respectivement de l'ordre du microampère et du microvolt.

On utilise le SP200 en mode Potentiostat.

B.1.3 Échantillonnage en fréquence

L'échantillonnage en fréquence est directement réglable par l'interface de commande : fréquence de début, de fin et le nombre de fréquences par décade. Alors qu'il est plus intéressant de mesurer 10 fréquences par décade (Slater, communication personnelle et la plupart des articles), Binley *et al.* (2005) utilisent un SIP Fuchs LabII balayant 17 fréquences sur la bande

1. En réalité, il y a un réglage PA MAX Voltage que l'on a découvert par la suite, qui doit être adapté pour que le potentiel affiché correspond à celui aux bornes de l'échantillon. Cependant, ce n'est pas un problème majeur en soit car seul le courant mesuré dans R_s et la tension mesurée sont utilisés pour la mesure de l'impédance.

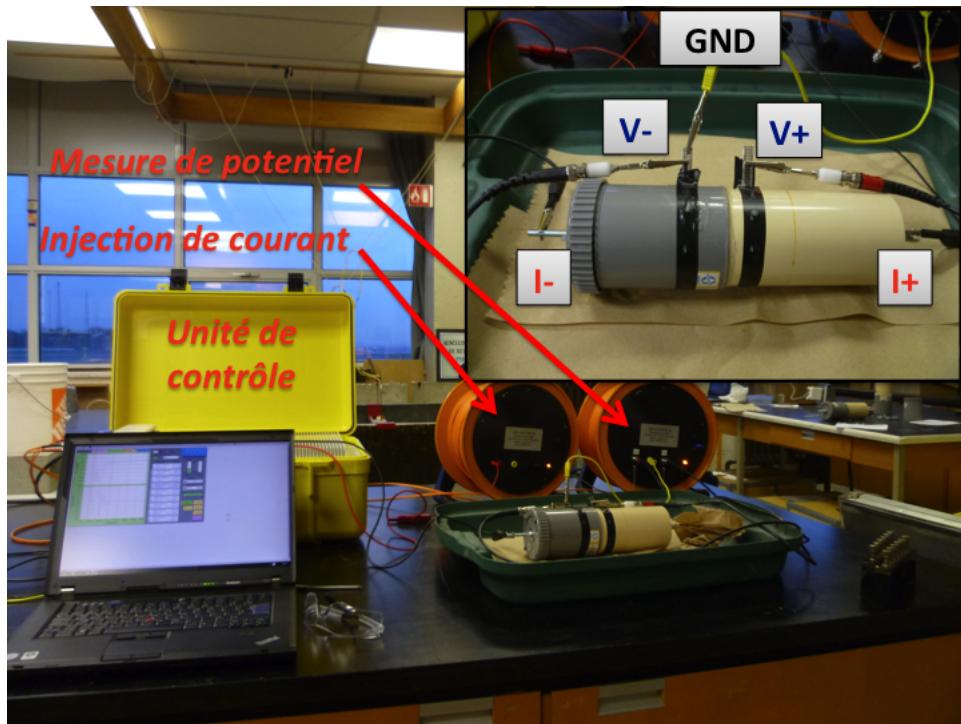
0.01 Hz-100 Hz et ils annoncent que cet échantillonnage est suffisant. Le réglage par défaut du SIP Fuchs III est de 25 fréquences entre 1.43 mHz et 20 kHz. Il doit être modifié dans le fichier source de calibrage, ce qui rend l'opération laborieuse contrairement au SP 200.

On notera que pour le SIP Fuchs III et 25 fréquences entre 20 kHz et 1 mHz, le temps d'acquisition est d'environ 1h40. Le SP200 met environ 2h30 pour 51 fréquences entre 20 kHz et 1 mHz. Dans le cas du Fuchs III, la mesure est réalisée dans le domaine temporel sur un certain nombre de périodes du signal. La mesure obtenue correspond à une moyenne sur ces périodes (stacking). Le temps de mesure total dépendra du nombre de fréquences, du stacking choisi et du temps de repos entre les mesures (pour permettre le retour à l'équilibre électrochimique, surtout utilisé pour les applications liées à l'étude de la corrosion).

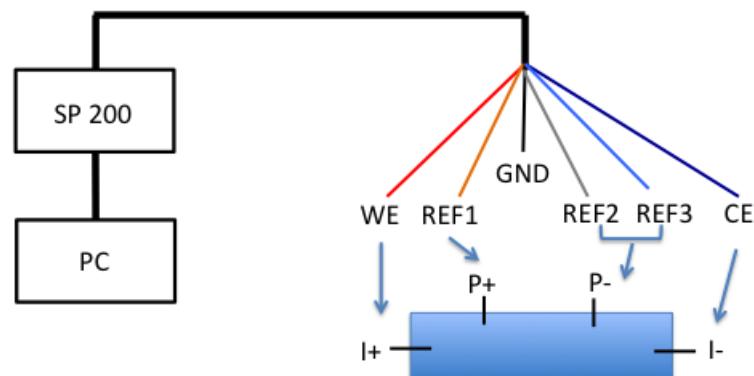
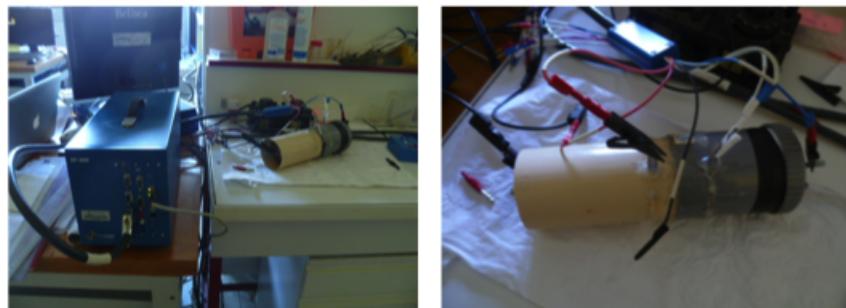
B.1.4 Montage

Le SIP Fuchs III est développé pour les géophysiciens. Le montage est en accord la logique des méthodes électriques (on injecte un courant entre deux bornes et on mesure le potentiel entre deux autres). On ne se pose pas de questions concernant l'utilisation de la mesure.

Le SP200 est prévu pour d'autres utilisations et le montage 4 points est moins évident, entre autres parce que le câble pour la mesure est terminé par 6 fils et que chacun doit être identifié pour le montage 4 points. La figure B.3 expose le principe du montage avec le SP 200 comparé à celui du Fuchs.



(a) Photo et montage du Fuchs avec la cellule de mesure



(b) Photos et schéma de montage du SP200 sur la cellule : *en haut à droite*, vue d'ensemble, *en haut à gauche*, image des connexions. Sur le schéma, WE : électrode de travail, CE : contre-électrode, REF : mesure de potentiel, GND : masse

Figure B.3 Montage de la cellule avec le Fuchs et le SP200

B.1.5 Mesures et traitement

La cellule de mesure utilisée pour tester le SP200 a été préalablement caractérisée avec le Fuchs pour des électrolytes à différentes conductivités. Ces mesures étaient sur la bande de fréquence 2 mHz - 20 kHz avec 24 fréquences (Annexe D).

Connaissant la réponse à mesurer, on a essayé de retrouver le montage et le traitement qui renvoie aux valeurs attendues. Les mesures avec le SP 200 ont été prises entre 0.01 Hz et 20 kHz avec 10 fréquences par décade.

Une fois les mesures enregistrées avec EC-Lab, on exporte les données en fichier texte 3 colonnes (fréquence, partie réelle et partie imaginaire). Ces données peuvent être ensuite affichées et traitées sous Matlab. L'affichage et le traitement s'effectue de la même façon avec le Fuchs : les fichiers de données sont traités pour extraire l'impédance complexe puis on les exploite sous Matlab. Les figures B.4 et B.5 montrent les mesures comparées en phase et en amplitude respectivement pour l'eau déionisée et pour de l'eau du robinet. Aucune sonde de conductivité n'était disponible sur place. La mesure d'impédance est corrigée par le facteur géométrique calculé antérieurement pour cette cellule et on compare les données en résistivité complexe.

La phase suit une tendance similaire avec le SP200 et avec le Fuchs. Les valeurs corrigées par le facteur géométrique ($K=0.096$) paraissent acceptables ($\approx 40 \Omega\text{m}$ pour de l'eau du robinet).

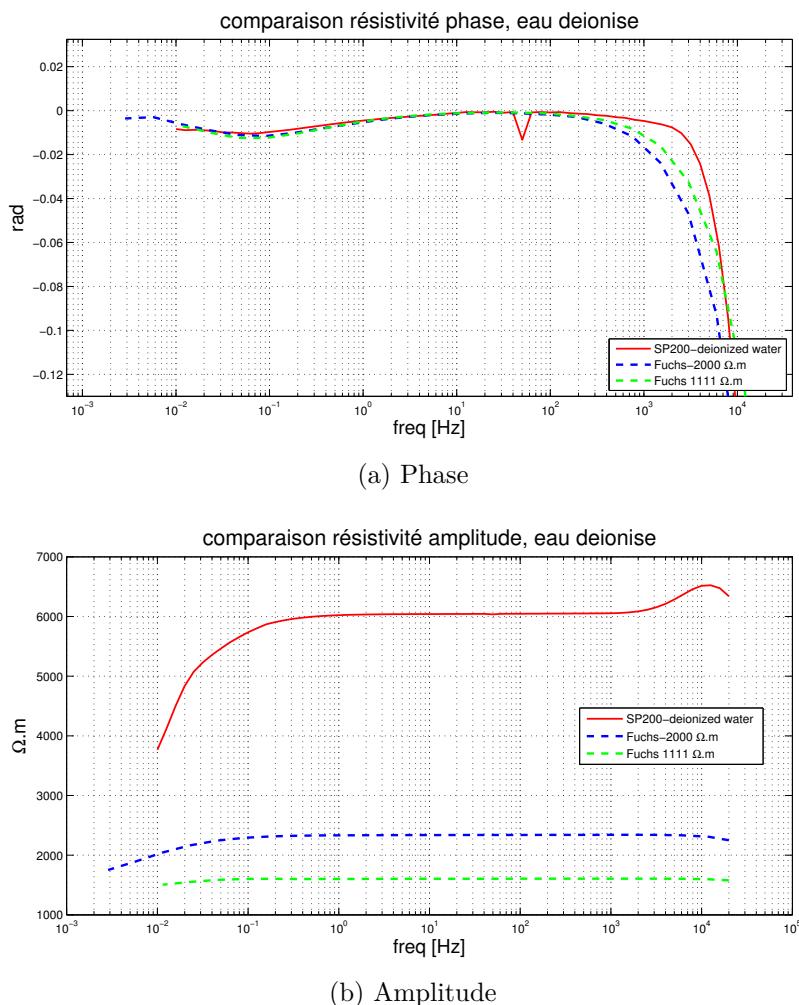


Figure B.4 Comparaison de mesures réalisées avec le Fuchs et avec le SP200 pour de l'eau déionisée 0.16 mS/m ($\approx 6000 \Omega\text{m}$) avec le SP200 et des solutions de KCl de faibles conductivités : 0.5 mS/m (2000 Ωm) et 0.9 mS/m (1111 Ωm) avec le Fuchs

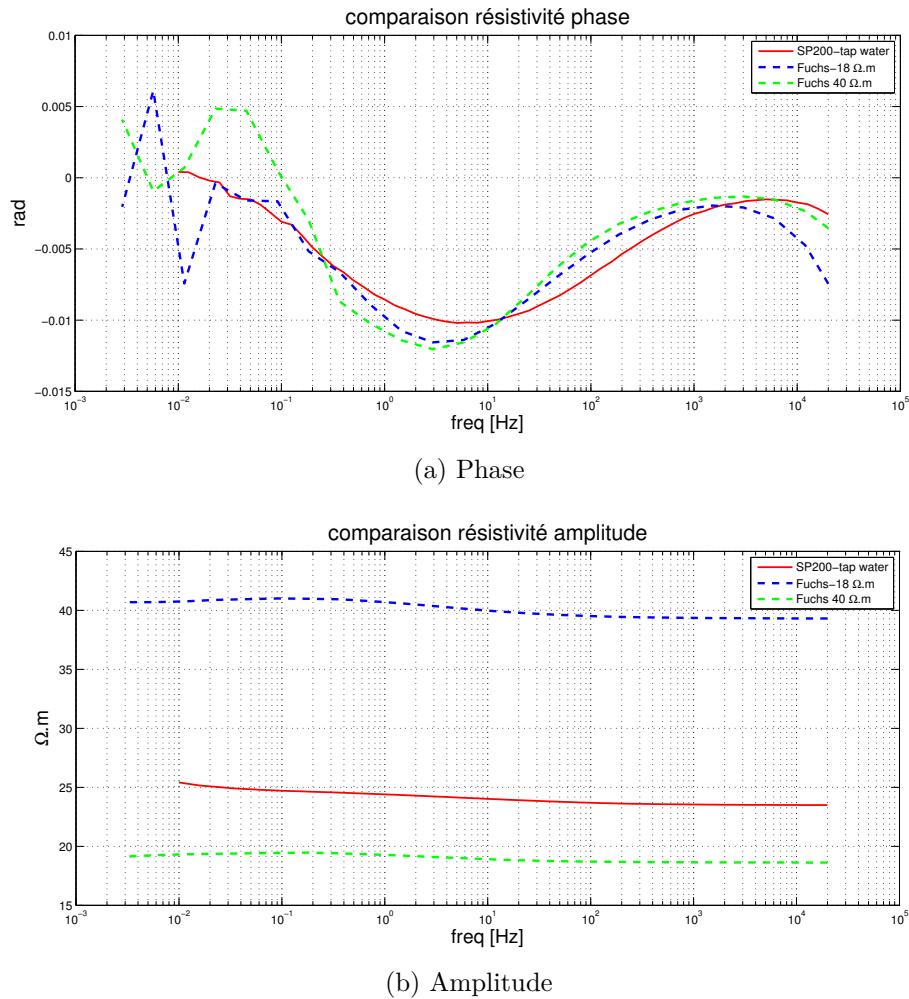


Figure B.5 Comparaison de mesures réalisées avec le Fuchs et avec le SP200 pour de l'eau du robinet ($\approx 40 \text{ mS/m } \mu\text{S/m}$, SP200), et des solutions de KCl de conductivité 55 mS/m (18 Ωm , Fuchs) et 25 mS/m (40 Ωm , Fuchs).

Discussion et Conclusion

Les tests n'ont pas été nombreux (deux échantillons électrolytiques) et le SP 200 n'a pas pu être comparé entièrement au Fuchs. Autant par manque de compréhension/connaissance de la technologie derrière la mesure que par manque de tests. Il n'est pas évident de récupérer les données du SP200 pour les traiter sous un autre logiciel. Entre autres, il n'apparaît pas possible d'enregistrer les données complètes dans le domaine du temps, ce qui est faisable avec le Fuchs. L'observation des données dans le domaine du temps peut permettre d'évaluer le ratio signal/bruit (Vanhala et Soininen, 1995), ce qui peut être intéressant pour tester la fiabilité de différentes électrodes lors des mesures PPS.

La large bande de fréquence du SP200 nous faisait envisager une utilisation autre que la PPS. Par exemple, le test d'électrodes capacitatives ou bien l'application de méthodes d'induction électromagnétique en laboratoire sont des perspectives de recherches importantes à la suite et en parallèle de ce travail. Ceci s'annonce compliqué avec le SP200, dont les nombreuses subtilités n'ont pu être toutes dévoilées. Toutefois, les mesures montrent qu'il est possible de faire de la PPS avec cet appareillage.

D'un point de vue prix, le Fuchs coûte environ 40 000 euros alors que le SP200 peut être obtenu à partir de 25 000 euros pour une plus grande polyvalence. Selon le temps que l'on peut passer sur la mise en place d'un tel système et dans une optique uniquement géophysicienne, il serait probablement plus intéressant de miser sur un bon générateur de signaux et une carte d'acquisition. Ceci reviendrait moins cher, pour une plus grande flexibilité.

ANNEXE C PSIP VS FUCHS : USER REVIEW

Résumé

Le titre original de ce document est " PSIP compared with SIP-Fuchs III : a user point of view". Il a été rédigé suite au prêt du PSIP pendant l'été 2015. Dans le même esprit que l'annexe précédente, il compare sur l'aspect pratique, l'aspect utilisateur, le PSIP et le SIP-Fuchs III.

Il est disponible sur ResearchGate où le DOI : 10.13140/RG.2.1.4055.9446 a été attribué.

C.1 Context

I have been using the SIP-Fuchs III (referred as Fuchs) developed by RadicResearch in Germany (www.radic-reasearch.de) during my entire thesis. Ontash & Ermac (www.ontash.com) offered me to carry out an experiment with their recently developed Portable Spectral Induced Polarization device (referred as PSIP). I used the PSIP and the Fuchs on the same kind of materials (electrolytes and unsaturated soils sample without metallic particles) but under different conditions. Hence, I do not intend to perform a technical comparison of both systems. Somehow this has already been done by Ntarlagiannis et al (2014). The Fuchs was found less accurate than the PSIP. This report focuses on the practical aspect for a basic SIP user like :

- Handiness of the equipment
- Interface : easiness of settings
- What kind of data you collect.

Also, it should be noted that both instruments have been used in the laboratory and not in the field.

C.2 Handiness

The PSIP is extremely easy to use and is a perfect fit for the lab, especially on columns. It can be delivered with multiple stimuli channels (current injection) totally independent, which allows measurements on different columns at the same time. Once the set-up performed and the power is on, you just have to open Google Chrome, put the right network address and you have access to the interface. There is no need to turn off the PSIP and it can run continuously for weeks. Also, since it needs to be linked to a network, you can theoretically

follow the evolution of your measurement and eventually launch measurements from your office, your place... SIP measurements can be really time consuming and this feature could make a difference. You don't need your own computer, just a screen, a keyboard and a mouse to have it running. Yet you can use your own laptop if necessary as long as you have a web browser such as Google Chrome installed. Calibration is verified with a reference box. This model of Fuchs (the SIP-Fuchs-III) is designed for the field and it is definitely not practical in the lab, mostly due to the optical fibre cable drum. You need a laptop to have it running and a series of time consuming operations before using it like installation of software, drivers and modification of .ini files associated with the Labview interface. Since it cannot be powered on directly from a 110V or 220V outlet it will stop working when the battery is below 10V (Note : a battery charger can be connected to the 12V external battery powering the system and thus increase acquisition time). Also for unknown reasons, sometimes the Fuchs stopped working or lost the connection with the computer. That may only be relevant for the Fuchs in Polytechnic Montreal (first of its kind).

C.3 Interface

Instead of describing the interface as any user's guide would, I decided to make a list of what a basic SIP user want to easily do and if the equipment allows it.

Applied voltage and shunt resistor

Spectral Induced Polarization (SIP) measurement basically consists in injecting an alternating current between two electrodes and recording the generated voltage between two other electrodes. The operation is replicated along a frequency range, usually between 1 mHz and tens of kHz. It is complicated to fix a current intensity so both PSIP and Fuchs apply a fix voltage and monitor the current induced through a shunt resistor on series with the samples. The Fuchs possess only one value of shunt resistor while the PSIP offers the possibility to choose the most appropriate value depending on the resistance of the sample. Also the value of voltage applied by the Fuchs is not necessarily the one indicated on the interface because of a setting called MaxPAVoltage which should be adapted depending on the power source and the circuit resistance.. Yet, the Fuchs will display the current intensity at each frequency.

Frequency sweep

The PSIP interface allows very easily setting the minimal and maximal frequencies as well as the number of frequency points per decade. On the contrary, the Fuchs possesses a default frequency sweep of 3 frequencies per decades between 1.43 mHz and 20 kHz. You can choose the fmin and fmax in this range easily. If you want to change this default sweep, you have to

go on the .ini files and add manually the frequencies as long as it is between 1.43 mHz and 20 kHz (I'm glad I never had to try it.).

Periods and delays

The complex impedance is measured over few periods of the signal at a given frequency. Both the PSIP and the Fuchs allows that setting. Once again it will be more practical to do it with the PSIP interface while the Fuchs needs a modification of the .ini file.

Recording time

For identical settings of the frequency sweep the time of measurement is approximately the same.

C.4 Data

Data collection

The Fuchs creates automatically a results.res file. If you forgot to rename the file before starting a new measurement, the previous data will be lost. Former version of the acquisition software automatically registered the data with a different name by default. The PSIP needs to have the data downloaded from Chrome to a directory. If you forgot to change the name of the new measurement, you can still download it and change the name afterwards without erasing any data. Still if you forgot to download your measurement, it would be lost.

Data content (for each frequency)

Fuchs	PSIP
Resistance (Ohm)	Magnitude
Phase (degree)	Phase (rad)
Standard deviation on the resistance (Ohm)	
Standard deviation on the phase (%)	
Current (mA)	
Time of the end of measurement	

Regarding the PSIP, the resistance amplitude is deduced from the Magnitude times the value of the selected shunt resistor. Since the amplitude and phase at one frequency are averages over few periods, the Fuchs provides the standard deviation. This is valuable information

regarding the validity of the measure that you don't have with the PSIP. While the Fuchs data provide the current, it should be deduced in the PSIP data from the known applied voltage and the resistance. A last interesting data provides by the Fuchs is the time of the end of measurement at each frequency. If you happen to monitor a sample, it might be of use to know at which time corresponds which frequency.

Other interesting features

The PSIP provides an estimation of the time of measurement, which is convenient (but it is always slightly underestimated). The Fuchs allows the recording the full waveform.

C.5 My opinion

In the laboratory, the PSIP is definitely the handiest equipment. Also, its interface is more user-friendly and intuitive. Yet, the Fuchs provides more information in the results file (even if we can doubt its accuracy...). I observed the Fuchs sometimes function erratically, losing the connection with the computer. I also lost hours of measurement because it stopped working. The PSIP seems more reliable. You might want to uncheck the auto-refresh box on the Chrome application when carrying measurement on more than 4 hours, so Chrome doesn't freeze and sometimes you'll need to re-open Google chrome to free some RAM. Except for those few drawbacks, I would definitely recommend the PSIP.

Reference

Ntarlagiannis, D., & Slater, L. (2014). Quantifying the accuracy of laboratory SIP experimental set ups. In AGU Fall Meeting. San Francisco, CA.

**ANNEXE D ARTICLE 2 : CONTRIBUTION OF POTENTIAL
ELECTRODES IN SIP MEASUREMENTS : AN INVESTIGATION
THROUGH THE SURFACE IMPEDANCE**

Article soumis le 11 avril 2016 au journal *IOP Measurements in Science and Technology* par :

- Carole Kaouane : CEREMA Normandie Centre, Ecole Polytechnique de Montréal ;
- Michel Chouteau : École Polytechnique de Montréal ;
- Philippe Cote : IFSTTAR Nantes.

Résumé de l'article : Contribution des électrodes de potentiel sur les mesures PPS : prise en compte de l'impédance de surface

Lors de la mesure de l'effet PP sur les sols, la polarisation aux électrodes de potentiel est un problème majeur à prendre en considération, car la contribution en fréquence peut être du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon. On a réalisé un porte échantillon avec des électrodes circulaires en acier inoxydable fixées dans un tube en PVC par des rivets. La mesure PPS est réalisée en configuration 4 points sur des électrolytes de conductivité moyenne (entre 1 mS/m et 50 mS/m). On observe une réponse en phase distincte qui ne peut être celle de l'électrolyte. On a déterminé une fonction de transfert pour corriger le signal dans le but de supprimer cet effet de phase et d'appliquer la correction à des échantillons de sable de silice saturé. Cette approche a été non concluante.

Par la suite, on s'est intéressé à la cause de cette réponse en phase à travers la modélisation numérique sur COMSOL Multiphysics (version 4.4) de la cellule remplie par un électrolyte. Le pic de phase observé peut être reproduit lorsqu'on ajoute une impédance de surface aux électrodes de potentiel. On observe l'influence de variations géométriques telles que l'espacement des électrodes et les dimensions des électrodes. L'amplitude du pic est sensible à l'espacement et elle diminue lorsque les électrodes sont éloignées. L'amplitude et la fréquence du pic de phase sont liées à la surface en contact avec l'électrolyte et la conductivité de l'électrolyte. On propose un circuit électrique équivalent à cette cellule de mesure en prenant en compte uniquement des paramètres géométriques et la capacitance de surface de l'électrode.

Mise en perspective de l'article

La cellule de mesure présentée dans cet article est la première réalisée dans le cadre de cette thèse. Elle a été conçue rapidement et à faible cout dans le but de mieux appréhender les

mesures PPS dans notre contexte de laboratoire.

Pour cet objectif ce fut un échec. Cet effet aux électrodes est observé par plusieurs auteurs et la seule solution proposée est d'extraire les électrodes du passage du courant et d'utiliser des électrodes non polarisables. Sur le terrain, ceci n'est pas nécessairement réalisable et les électrodes non polarisables présentent leurs propres contraintes. On a donc cherché à visualiser et comprendre voire exploiter le phénomène.

On a envisagé une exploitation possible du concept derrière la polarisation d'électrode étudiée ici et dans cette configuration. Dans le cadre d'une mesure en forage sur des sables peu denses et saturés, si on arrive à assurer un contact de l'électrode uniquement avec l'électrolyte (utilisation d'un double tube avec membrane à la hauteur des électrodes), connaissant la capacitance de surface du matériau, on peut théoriquement obtenir la conductivité de l'électrolyte grâce au pic de phase. La loi d'Archie, appliquée à la partie réelle corrigée par rapport à la géométrie et la contribution de l'électrolyte aux abords de l'électrode, permettrait de déduire la porosité du milieu.

Ceci reste encore au stade de la théorie car cela nécessite d'évaluer la sensibilité à la composition électrolyte, à la stabilité de l'impédance de surface de l'électrode ainsi qu'un calibrage géométrique. La réalisation technique est peut-être un peu délicate, mais pour des sables peu denses en milieu saturé, assurer un contact « pur » électrode-électrolyte semble possible. Comme le signal exploité est compris entre 0.01 et 100 Hz, le système d'acquisition n'a pas besoin de montrer une performance particulière en basse fréquence et la précision sur la phase de 1 mrad est réalisable. Dans la théorie, on dispose ici d'une méthode pour accéder à la conductivité de l'électrolyte saturant et à la porosité du milieu en forage.

Abstract

Potential electrode polarization is a major problem when conducting spectral induced polarization measurement on soil samples. It can introduce a contribution to the frequency response of the same order of magnitude than the soil sample itself. We have designed a sample holder with stainless ring steel electrodes in a four-points configuration. SIP measurements performed using the cell filled with mildly conductive water show a distinctive phase anomaly at low frequencies not caused by the properties of the electrolyte. We investigate the source of the anomaly using numerical modelling of the system including cell, electrolyte and electrodes. We use COMSOL Multiphysics to assess the influence of potential electrode dimensions and location on the SIP data. We show that we can reproduce the phase peak observed in the experimental data by adding a surface impedance to the potential electrodes. The magnitude of the phase peak is very sensitive to the electrode spacing. The characteristics of the phase peak is linked to the surface of the electrodes in contact with the electrolyte. We proposed an equivalent electrical circuit for the electrode model, which takes into account only the capacitance associated with the electrical double layer surrounding the metal electrode.

Keywords: Spectral Induced Polarization, Surface Impedance, Electrodes, numerical modeling, sample holder

1. Introduction

Spectral Induced Polarization (SIP) measurements in the laboratory consist in transmitting an alternating current I in a sample and measuring the generated voltage V in order to estimate the frequency-dependent impedance Z . The resistivity ρ is obtained after application of a geometrical factor K : $\rho = KZ = K \times V/I$.

Measurements are performed over few decades of frequency, usually between 1 mHz and tens of kilohertz. The complex resistivity (or its inverse, the complex conductivity) is observed through its amplitude and phase or its real and imaginary parts. Data can be interpreted in terms of electrical circuit (Dias, 2000) or fitted to dispersion models like the Cole-Cole model

(Pelton et al., 1978; Revil et al., 2014) in order to relate them to the intrinsic properties of the media. Over the frequency range, multiple polarization phenomena can occur: electromigration/diffusion (membrane polarization), electrical double layer (EDL) polarization or the so-called electrode polarization. It is complicated to dissociate those diverse phenomena, one from each other, and research is still very active to determinate the mechanisms at stakes, especially regarding the two main theories of the EDL polarization (Revil, 2012) and the membrane polarization (Marshall and Madden, 1959; Bücker and Hördt, 2013). Historically in geophysical applications, electrode polarization refers to the presence of metallic particles blocking the pores (Bleil, 1953; Guptasarma, 1983; Merriam, 2007). It relates directly to a capacitive effect due to the change from ionic current carriers to electronic current carriers. The current flow is hindered by the existing electrochemical barrier and overvoltage appears at the interface. Because of its potential for mining exploration, detecting metalliferous minerals was the primary interest of the application of Induced Polarization (Pelton et al., 1978). Hereby, we consider the application of SIP on unsaturated unconsolidated sediments with no metal particles. The electrode polarization investigated in this paper therefore refers to the frequency parasitic effect introduced in the measurement by the presence of metallic potential electrodes. Both mechanisms are closely related, since in both cases the polarization (or the parasitic effect) is linked to an electronic conductor in contact with an electrolyte. When conducting SIP measurements on unsaturated unconsolidated sediment samples with no metal particles, the phase response is expected be very low: from a few milliradians up to a few tens of milliradians (Zimmermann et al., 2008; Ulrich and Slater, 2004; Schmutz et al., 2010; Binley et al., 2005). Therefore the phase accuracy of the system should be high and the measurement set-up should not introduce any parasitic effects (Zimmermann et al., 2008; Vanhala and Soininen, 1995; Kemna et al., 2012). Present systems allow phase accuracy of 0.1 mrad in the frequency range 1 mHz-1 kHz (Zimmermann et al., 2008). The experimental set-up can introduce spurious phase effects depending on its geometry and the type of electrodes. We will only consider hereby the most common sample holder design for laboratory characterization of soils and rocks, using a cylindrical body with a four-point measurement configuration. Current electrodes are connected at each end and potential electrodes are located between them. Experimentally determined geometry rules have been suggested in

order to keep an homogeneous current distribution in the sample section and to avoid potential electrode polarization (Kemna et al., 2012; Zimmermann et al., 2008) : (i) distance between current electrodes and potential electrodes should be twice the width or diameter of the sample holder (Kemna et al., 2012; Zimmermann et al., 2008); (ii) impedance between the current electrodes and the potential electrodes should be kept small compared to the impedance of the sample as ideally measured between the potential electrodes (Zimmermann et al., 2008). Over the last 20 years, a large variety of sample holders and designs have been proposed, each depending on the research context. The geometrical rules are not always applicable (e.g. Ntarlagiannis et al., 2005; Jougnot et al., 2010) but this does not invalidate the published results. In practice, sample holders are characterized prior to experimentation (1) to determine the geometrical factor, and (2) to estimate its transfer function. Both can be assessed by carrying measurements on sample holder filled with electrolyte of different conductivities (Titov et al., 2010). When it is not possible, numerical resolution of the Poisson equation can also be used to evaluate the geometrical factor for the cell and sample geometry and for the electrode configuration used (Jougnot et al., 2010). This modeling considers that zero-impedance point electrodes are used. Two main electrode geometries are described in the published papers on laboratory SIP experiments. Thin rod-shape electrodes, located at the edge of the current flow, can easily simulate point electrodes but potential measurements can be affected by local heterogeneity. Ring electrodes overcome this problem by integrating the electrical potential over the sample section (Kemna et al., 2012). While the first electrodes seem to be preferred, the sample holder developed by BAM (Kruschwitz et al., 2010; Hördt and Milde, 2012; Bairlein et al., 2014) and other authors (Joseph et al., 2015) use ring electrodes. Material of which potential electrodes are made of also differs widely between the authors : nickel silver (Hördt and Milde, 2012; Bairlein et al., 2014), stainless steel (Joseph et al., 2015), platinum (Vanhala and Soininen, 1995) and non-polarizable electrodes : Ag-AgCl (Ulrich and Slater, 2004; Jougnot et al., 2010), Cu-CuSO₄ (Titov et al., 2004; Schmutz et al., 2010) or Pb-PbCl₂ (Schmutz et al., 2010). It is strongly recommended to locate the electrodes outside of the current flow to avoid disturbance in the current density distribution (Kemna et al., 2012). To locate the electrode outside of the current flow, one needs an electrolytic junction (sometimes called fluid electrode), which connects the sample

to the metal part of the electrode as proposed by Schwan (1968), in the case of four-point measurements on biological materials. This is easily applicable for saturated samples by using the saturating electrolyte as the electrical junction. For unsaturated sample, gels can be used (Binley et al., 2005) or the electrodes can be directly applied on the sample surface (Jougnot et al., 2010). If the electrodes are on the current flow and if there is a potential difference along the electrodes, their surface impedances disturb the current density distribution within the sample (Eskola, 1992; Vanhala and Soininen, 1995). If the electrodes were perfectly identical and their surface impedance uniform, no effects should be observed on the 4-point array measurement (Schwan, 1968). Yet this is an ideal situation, which is hardly encountered. From an electrical point of view, the interface between the electrolyte and the metallic electrode can be seen as a capacitor in parallel with a resistor and a Warburg component in series (Guptasarma, 1983). The capacitor represents the electrical double layer at the metal surface. The resistor and the Warburg component represent the charge transfer (like in redox reaction) and electrodiffusion at the surface of the electrode. A perfectly polarizable electrode will be seen as a capacitor only and a perfectly non-polarizable electrode corresponds to a resistor only. This property of the electrode interface is also called the surface impedance. Because of this surface impedance, current density distribution is disturbed by the presence of the electrode and electrode polarization may occur. Because it takes place within the frequency range of interest and because it is of the same order of magnitude than the expected response from the sample, it can mask the phase response of the sample. The phenomenon will be mostly observed with metal electrode in contact with the electrolyte than with non-polarizable electrode. Indeed, redox reactions at stake in the case of non-polarizable electrode are predominant on the capacitive effect of the double layer. This capacitive effect is predominant in the case of metal electrodes. We have designed a sample holder to measure the SIP response of unconsolidated unsaturated soil samples. We have tested the experimental setup with KCl solutions of different concentrations. Electrolytes should not polarize on the usual SIP frequency range (1 mHz - 20 kHz) (Ulrich and Slater, 2004; Huisman et al., 2015), and we did not expect any phase response. However, we have observed non-zero phase response and therefore we have taken the opportunity to characterize those effects and investigated the possibility of removing the parasitic effects from measured

data to detect SIP responses from soils only. From the characteristics of the phase peak, we have linked the phase response to an extraneous capacitance. Numerical modeling of the sample holder using Comsol Multiphysics 4.4 yielded a phase response similar to the observed data by adding the surface capacitance obtained experimentally. Because of the complicated geometry, we could not perfectly reproduce the response of the sample holder. We further investigate the effect of geometrical variations on the sample holder transfer function, using an approximate model. We show hereby that the response is very sensitive to the geometry.

2. Characterization of the sample holder

2.1. Description

The sample holder is a 20 cm-long, 7.4 cm-diameter PVC cylindrical tube (Fig. 1). Current electrodes are stainless steel plates and potential electrodes are two stainless steel collar clamps fixed inside the tube with rivets. Seventeen KCl solutions with conductivity between 0.5 mS/m and 25 mS/m were used. The solutions are prepared by dissolving KCl salt in deionized water. The conductivity is measured with a conductivity probe YSI Pro30 model (<http://www.ySI.com>) prior and after measurements. We measure the complex resistivity on 22 frequencies between 5 mHz and 20 kHz using a SIP Fuchs-III manufactured by Radic Research (www.radic-research.de). The measuring system setup, the sample holder and the deionized water are kept at room temperature ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) during the experiment.

2.2. Results

After the true conductivity of electrolytes are measured, we compute a geometrical factor $K = 0.096 \pm 0.007$ m that fits the resistance data in the least-squares sense for the 17 electrolytic solutions in the frequency range 11 mHz-750 Hz. Higher frequencies are affected by coupling and dielectric effects. In Figure 2a, we can clearly see a phase peak about 1 Hz. The amplitude of the peak, φ_0 (-12 ± 0.7 mrad), does not seem to depend on the conductivity or very little, while the frequency f_0 of the phase peak can be modeled by the relationship: $f_0 = K / (2\pi\rho_0 C_p)$ for each solution with resistivity ρ_0 and a mean capacitance $C_p = 1.84 \pm 0.52 \cdot 10^{-4}$ F. Assuming the system for high frequencies (HF for brevity) is equivalent to a capacitor-resistor circuit in parallel, then $\varphi_{HF}(\omega) \approx -1 / (\omega R C_{HF})$. We find

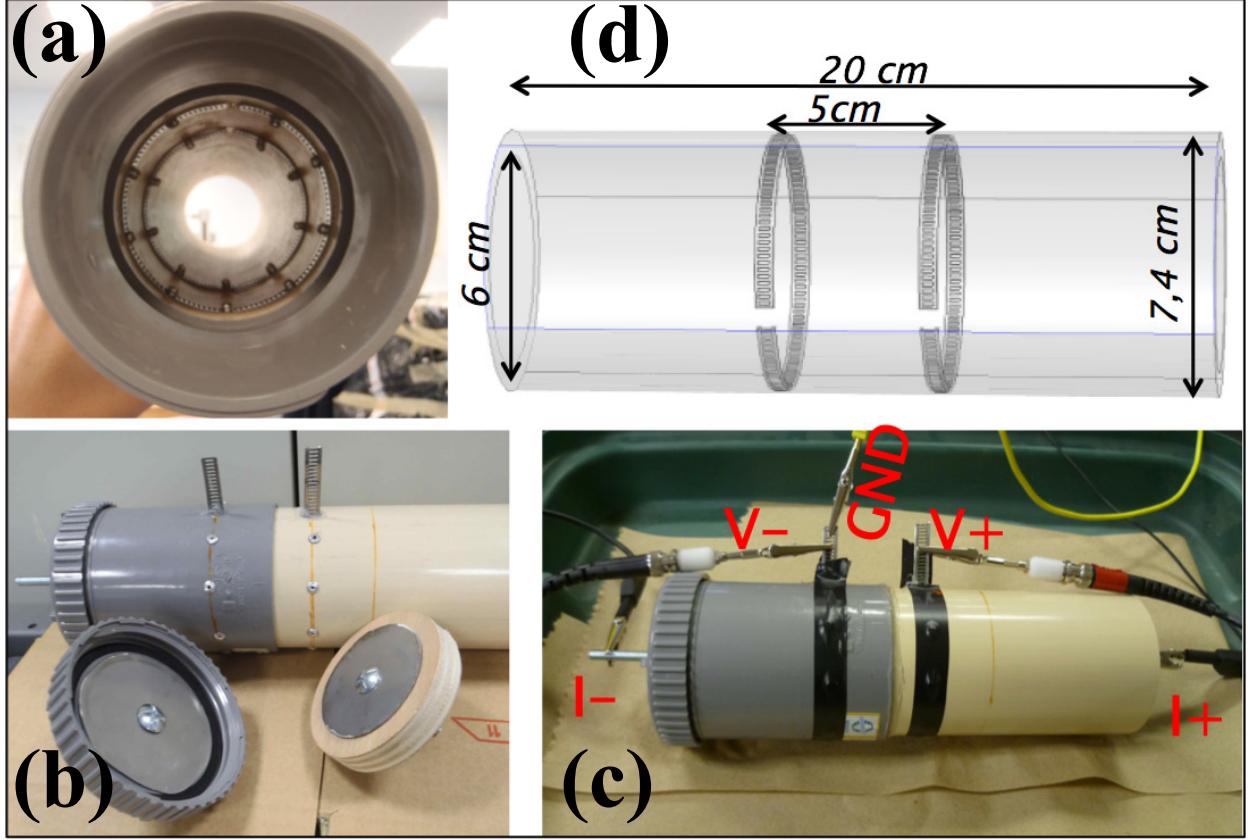


Figure 1: Sample holder: (a) inside, (b) view on the current electrodes, (c) setup configuration. (d) model used in modeling with COMSOL Multiphysics.

$C_{HF} = 1.52 \pm 0.09 \cdot 10^{-10} \text{ F}$. This HF effect is due to coupling effect and stray capacitances of the system. The order of magnitude agrees with this assumption. A correction technique has been proposed to remove this effect, assuming the capacitance of the amplifiers is well known (Huisman et al., 2014, 2015). The HF part of the signal can be truncated to frequencies less than 100 Hz to avoid including the coupling effects in the inversion process.

2.3. Correction

We attempt to reproduce analytically the response using the amplitude and the frequency of the phase peak as parameters. First, we fit a generalized Cole-Cole model (GCC) without taking in account the HF data: $\rho = \rho_0 \left[1 - m \left(1 - \frac{1}{(1+(jf/f_0)^c)^a} \right) \right]$. A good fit was found using $m = 0.0314$, $c = 0.94$ and $a = 0.69$. We then propose an analytical function over the whole frequency range, which leads to better results than the GCC as shown in Figure 2b:

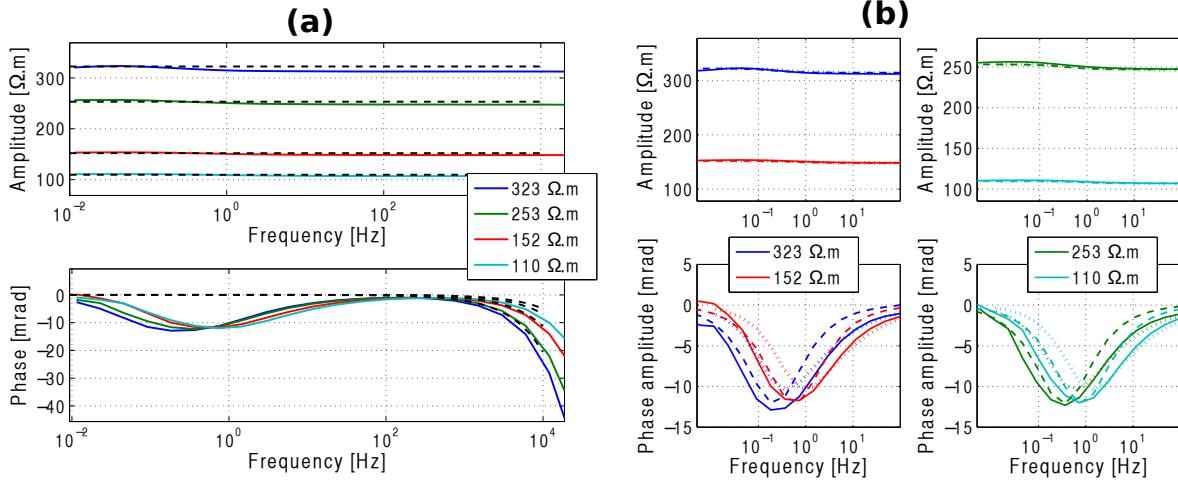


Figure 2: (a) measurements on 4 KCl solutions with different concentrations. The dotted black line represents the ideal response of an electrolyte for those resistivities. (b) Attempt to reproduce the phase peak for the same data. (Plain line) data, (dot line) Generalized Cole-Cole model, (dashed line) analytical function

$\rho = \rho_0 \left[1 + 2\varphi_0 \left(1 - \frac{1}{1+j\sqrt{f/f_0}} \right) + \left(1 - \frac{1}{1+jX_{HF}f} \right) \right]$ with $X_{HF} = RC_{HF}$. The function takes in account the amplitude of the resistivity and assumes that the amplitude of the phase peak is not dependent on the properties of medium under investigation, especially the conductivity as observed with the measurements on electrolyte. In both cases (analytical function and GCC), the peak seems to be well defined but the low frequency behavior is not properly reproduced.

We then carry out measurements using a sample of Ottawa sand with a uniform grain size of 50 μm , a porosity of 0.23, saturated with KCl solutions of 50 mS/m, 100 mS/m and 150 mS/m. The formulation depends on the frequency f_0 of the phase peak, assuming the resistivity is known and the capacitance is the same. Then, we apply the correction procedure $\rho_{corr} = \rho_0 \rho_{mes} / \rho_{ana}$ where indices *corr*, *mes* and *ana* mean corrected, measured and analytic respectively. The results are not completely conclusive, especially at very low frequencies (Fig. 3). In Figure 3a, the phase peak is predicted by the analytic function for the measurement on sand approximately at 0.1 Hz, but the phase peak in the measurements is rather located at about 1 Hz. Also, the measured peak has a lower magnitude than the predicted one, and it seems to vary with the resistivity of the solution. Our model assumes that only the resistivity amplitude is necessary to predict the parasitic effect. The resistivity of the sand is high,

therefore the frequency of the parasitic peak should be low ($f_0 \propto \rho^{-1}$). We did not expect the peak magnitude to vary. Consequently, Figure 3b shows that the correction procedure gives poor results when compared to Archie's law and the model proposed by Schmutz et al. (2010).

As we will discuss hereafter through modeling situations, it is most probable that this shift in the peak frequency is due to the variation of the surface of the electrode in contact with the electrolyte. If the parasitic effect is mostly caused by the Helmholtz layer polarization at the surface of the electrodes, then it is dependent on the surface of the electrode. In the case of electrolyte, the whole surface is in contact with the media. In the case of saturated sand, a fraction of the electrode surface is covered by the solid particles.

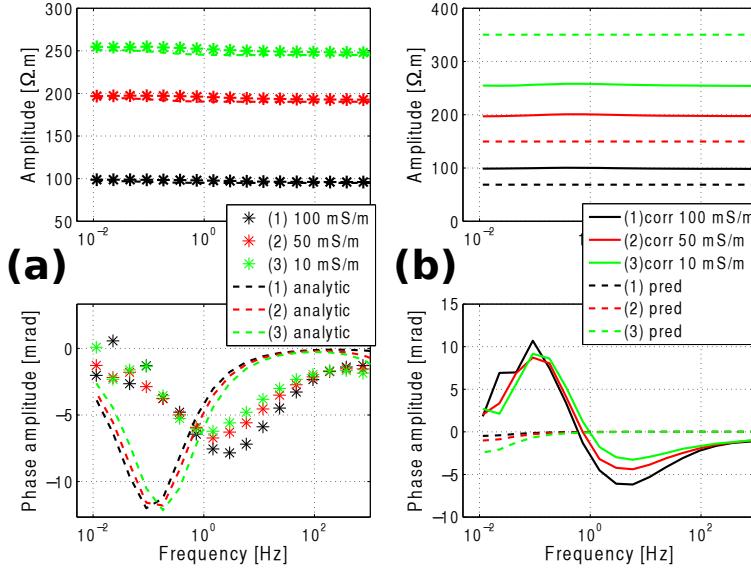


Figure 3: Application of the correction procedure to remove the setup-caused phase effect of the data. We assumed the phase should respond to the model of Revil and Florsch (2010) with the parameters used by Schmutz et al. (2010), while the amplitude is predicted with Archie's law. Neither fit well. (a) data and the corresponding analytic function. (b) prediction and corrected values.

2.4. Modeling

To make sure that we understand the phenomenon at stake we model it using Comsol Multiphysics (AC/DC module) version 4.4. Hereafter, we present a initial modeling, which

aims to reproduce the phase effect considering the surface impedance of the electrode. The model is shown in Figure 1d.

Using ideal zero-impedance point electrodes in the model and selecting different sample resistivities between 1 mS/m and 10 mS/m, we find a geometrical factor of 0.0956, almost identical to the one found earlier by experiment (0.096). Then we add the electrodes including surface impedance characterized by R_S , and C_S , the surface resistance and the surface capacitance respectively. The surface resistance has a minor influence on the magnitude of the phase peak. For values lower than $10 \Omega \cdot \text{m}^2$ the phase amplitude slightly decreases with R_S . The electrolyte conductivity and C_S have an impact on the frequency of the phase peak. If we assume the electrodes are two capacitors in series separated by the fluid, then, knowing the surface of the electrodes in the model ($S=0.00286 \text{ m}^2$ for each electrode), we calculate the surface capacitance $C_S = 0.13 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ from previously determined C_p . We then run a model for similar conductivity values of the electrolyte. The mean capacitance found with this values is $C_p = 1.62 \times 10^{-5} \text{ F}$. The amplitude of the phase peak is very similar to the observed data (Fig. 4).

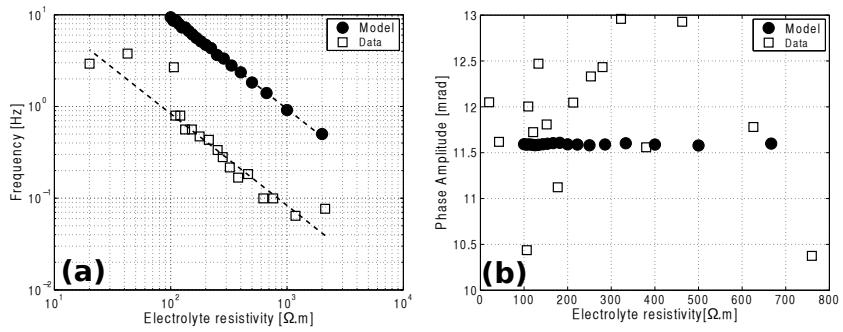


Figure 4: a) frequency of the phase peak versus resistivity of the solution for data and the model. The dashed lines represent the relationship $f_0 = K / (2\pi\rho_0 C_p)$; b) amplitude of the phase peak from experimental data and model response.

Regarding the estimated C_p , there is a difference between experiment and modeling results. This might be because we do not model exactly the electrode geometry by excluding the rivets used to fix the clamps to the sample holder. It is expected that the rivets would contribute to the parasitic effect by increasing the metal surface in contact with the electrolyte.

Table 1: Dimensions of the sample holder and electrodes used in computing the impedance response

Fixed Parameters			
L	total length of sample holder	200 mm	
R_{sh}	sample holder internal radius	37 mm	
R_{inj}	current electrode radius	30 mm	
Variables			
a	potential electrode spacing	from 30 mm to 130 mm	fixed at 50 mm otherwise
R_e	electrode radius	from 35 mm to 41 mm	fixed at 35 mm otherwise
l	width of potential electrode	from 2 mm to 7 mm	fixed at 5 mm otherwise
e	thickness of potential electrode	from 1mm to 4 mm	fixed at 1 mm otherwise

3. Assessing the effect of geometrical variations

Since we can reproduce the observed response, we then investigate some variation in geometry. For this second part, we use a simpler model: plain ring electrodes instead of the complex collar clamp. In both cases, the electrodes do not form a closed loop (350° only). The conductivity of the medium is set to 5 mS/m. For each modeling, we apply a 5 V potential difference to the current electrodes. A surface impedance boundary condition is set at the electrode surface. Potential measurement is an average of the potential on the surface of the electrode. We will discuss later this assumption.

We investigate the effect of changes in the geometrical parameters: (1) electrode radius R_e (2) potential electrodes spacing a , (3) horizontal and vertical dimensions of the electrode section l and e . We simplify the electrode model for the next modeling. This reduces the computation time and allows a simpler analysis. Contrary to the model in the first part of this paper, this model includes grooves, which allow locating the electrodes outside of the current flow with increasing radius. We verify that the response for complete electrodes and plain electrodes are similar when electrode radius and electrode spacing vary. Table 1 lists the parameters and their values; Figure 5 provides sketches describing the sample holder and electrode model. Because the geometrical factor will change with each geometrical variation, we only consider the phase response.

3.1. Effect of varying radius (R_e) of potential electrode

For spacing fixed at 5 cm, the radius of the electrode varies between 3.5 cm (electrodes fully on the current flow) and 4.1 cm (electrode totally outside of the current flow). As expected, the phase peak decreases while the radius increases (Fig. 5), i.e. while the electrode is located outside of the current path. The frequency of the phase peak does not seem to vary.

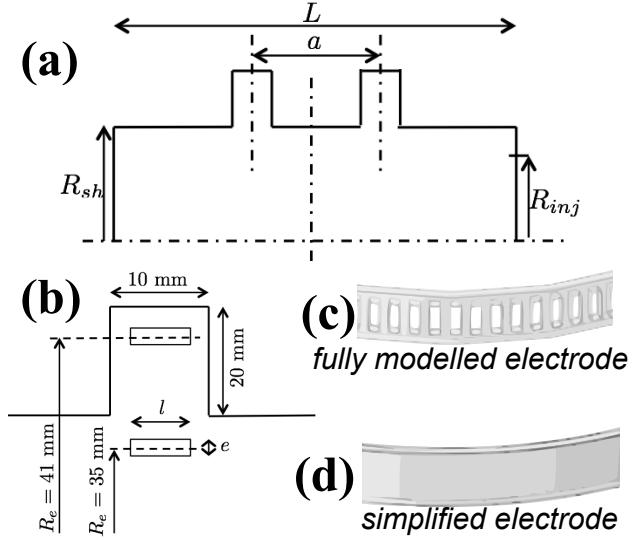


Figure 5: Sketches and parameter description of the simplified model; a) general view; b) close-up view on the chamber showing the electrode radius variation

For this situation, both the full electrode model and the simple electrode model give similar responses.

3.2. Spacing variation

With a radius fixed at 3.5 cm, the electrode spacing varies between 3 cm and 13 cm in 2 cm increment. As described by Vanhala and Soininen (1995) when the distance between the potential electrodes is reduced, the parasitic effect increases (Fig. 6). We do not apply any contact impedance boundary conditions on the current electrodes so we cannot compare these results with Zimmermann et al. (2008) who showed experimentally that if the potential electrodes are too close from the current electrodes, then a parasitic effect occurs. As for the electrode radius, variations in the electrode spacing do not significantly change the frequency of the phase peak.

3.3. Variations in the electrode section

In this last modeling exercise, we fix the spacing a at 5 cm and the electrode radius R_e at 3.5 cm. Variations in the cross-section area are done in two steps: (a) l is kept at 5 mm and only e varies between 1 mm and 4 mm, then (b) e is kept at 1 mm and l varies between 2 mm and 7 mm. For all numerical simulations the electrode is fully immersed in

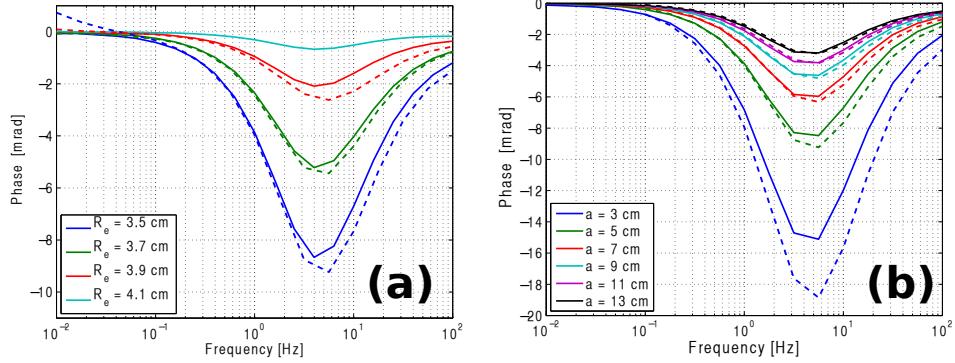


Figure 6: Impact of varying parameters on the phase response of the sample holder. a) electrode radius variation. b) electrode spacing variation. Plain lines : simple electrode model. Dashed lines: full electrode model

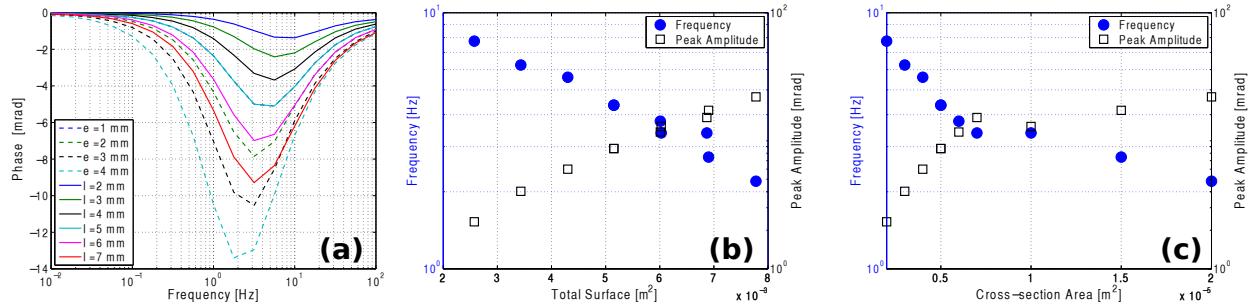


Figure 7: Impact of varying parameters l and e on the phase response of the sample holder a) Phase response ; b) phase peak amplitude and frequency vs surface area of the electrode c) versus cross section of the electrode

the current flow. The phase peak shows a clear shift to lower frequencies with increasing total surface of the electrodes (Fig. 7a). Also, the phase peak amplitude seems to decrease with increasing section area. We plot the phase peak characteristics versus the total surface of the electrode (Fig. 7b) and versus the cross-section area (Fig. 7c). The total surface of the annular electrode is given by $\Sigma = 2(el + \pi\alpha Re)$, where α is the revolution angle (350°), the section area is given by $S = e \times l$. Figure 7b seems to show a power law relationship between the total surface of the electrode and the phase peak amplitude. No clear relationship is displayed between the cross section area of the electrode and the phase peak amplitude (Fig. 7c). The variations of the section is changed in two steps and the change of slope in Figure 7c suggests that e and l play different roles.

Those observations are coherent with the assumption we made in the case of measurements on

sand. The analytic function assumed from measurements on electrolyte does not reproduce the phase peak for the case of sand. The phase peak is shifted to higher frequencies and its amplitude is reduced. The presence of electrically resistive sand particles in contact with the electrodes actually reduces the metal surface in contact with the electrolyte. However only the surface in contact with the electrolyte contributes to the parasitic effect. Since the analytic function does not account for the electrode surface effectively in contact with the electrolyte, it is unable to replicate the measurements on sand.

4. Corresponding electrical circuit

We now simulate the response modeled with COMSOL with an electrical circuit. A common electrode model found in the literature is a parallel circuit consisting in a capacitor on one side, and in a resistance and Warburg impedance in series on the other side (Guptasarma, 1983). Simpler model only consider a capacitor-resistor in parallel (Franks et al., 2005). The capacitor represents the electrical double layer polarization (non-faradaic processes) while the Warburg impedance and the resistor represent the faradaic processes. The Warburg element particularly describes the diffusion processes at the surface of the electrodes (Merriam, 2007). Because there is no chemical interaction between the stainless steel electrodes and the KCl solution, we do no consider this element in the electrical circuit. We take a very simple approach. It is usually accepted that the total measured impedance Z is the impedance of the sample Z_w in series with the impedance of the electrodes Z_e : $Z = 2 * Z_e + Z_w$, assuming that the contact impedances are identical for the two electrodes.

To reproduce the COMSOL results with an electrical circuit, we consider that between the electrodes, the impedance is the sample resistivity times the length divided by the section (impedance of the cylindrical object of uniform resistivity). The current density is not disturbed between the electrodes. In the electrode area, the current flows through the fluid but is disturbed by the presence of the electrodes (Fig. 8a,b). Therefore, there is a parallel circuit with the capacitance of the electrode C_{dl} related to the surface capacitance and the resistor r is the resistance of the fluid. Because the surface resistance taken in the modeling is very large compared to the resistor and because it is also located in parallel with the capacitor and the resistor, it does not influence the results and it is therefore not included in the sketch

in Figure 8c.

We develop the impedance of the electrical circuit represented Figure 8c to obtain the theoretical magnitude and the frequency of the described phase peak. The phase is defined by $\varphi = -\tan^{-1}(X/[1+A(1+X^2)])$ where $X = rC_{dl}\omega$ and $A = Z_w/r$. The phase peak is then obtained when $\omega_0 = \sqrt{1+1/A}/(rC_{dl})$ and its magnitude is $\varphi_p = -\tan^{-1}\left(1/2\sqrt{A(A+1)^2}\right)$. We can easily assume than r and Z_w are both proportional to the electrolyte resistivity and they can be written $Z_w = \rho/K$ and $r = \rho/k$, where K and k are respectively the sample holder geometrical factor and a geometrical factor associated to r . When the sample holder contains only electrolyte, A depends only on the geometry and the amplitude of the peak does not vary with the electrolyte resistivity. Because the phase magnitude is small, the relation $A \gg 1$ is most probably true and we deduce $k \gg K$. In the first part of this paper, we determined the capacitance C_p using the geometrical factor K . Following the latest development, the value of C_p is therefore underestimated, as well as the value of C_s . That can explain why the frequency of the peak obtained with modeling is higher than the measured phase peak frequency. In the case of saturated sand, the measured resistivity increases, A increases, hence the phase magnitude decreases.

A simple capacitor-resistor circuit cannot reproduce the asymmetry of the modeled data. We expect the geometry to play a more complex role. Adding a Warburg element does not influence the response.

5. Discussion

Problems caused by electrode polarization have been widely investigated in the case of highly conductive and soft condensed matter. Ishai et al. (2013) presents a very complete review of the cause, evaluation and removal of those effects for impedance spectroscopy (or dielectric spectroscopy). Because of the small size of the samples, electrodes effects are widely studied in the context of the biosciences. As well, it is recognized that the presence of electrodes disturb the current flow (Paulson et al., 1992) especially for the reconstruction of 3D imaging when performing Electrical Impedance Tomography in biomedical application with the development of the Complete Electrode Model (CEM) (Vauhkonen et al., 1999). In applied geophysics, where electrodes have to be inserted into the ground, Rücker and Günther

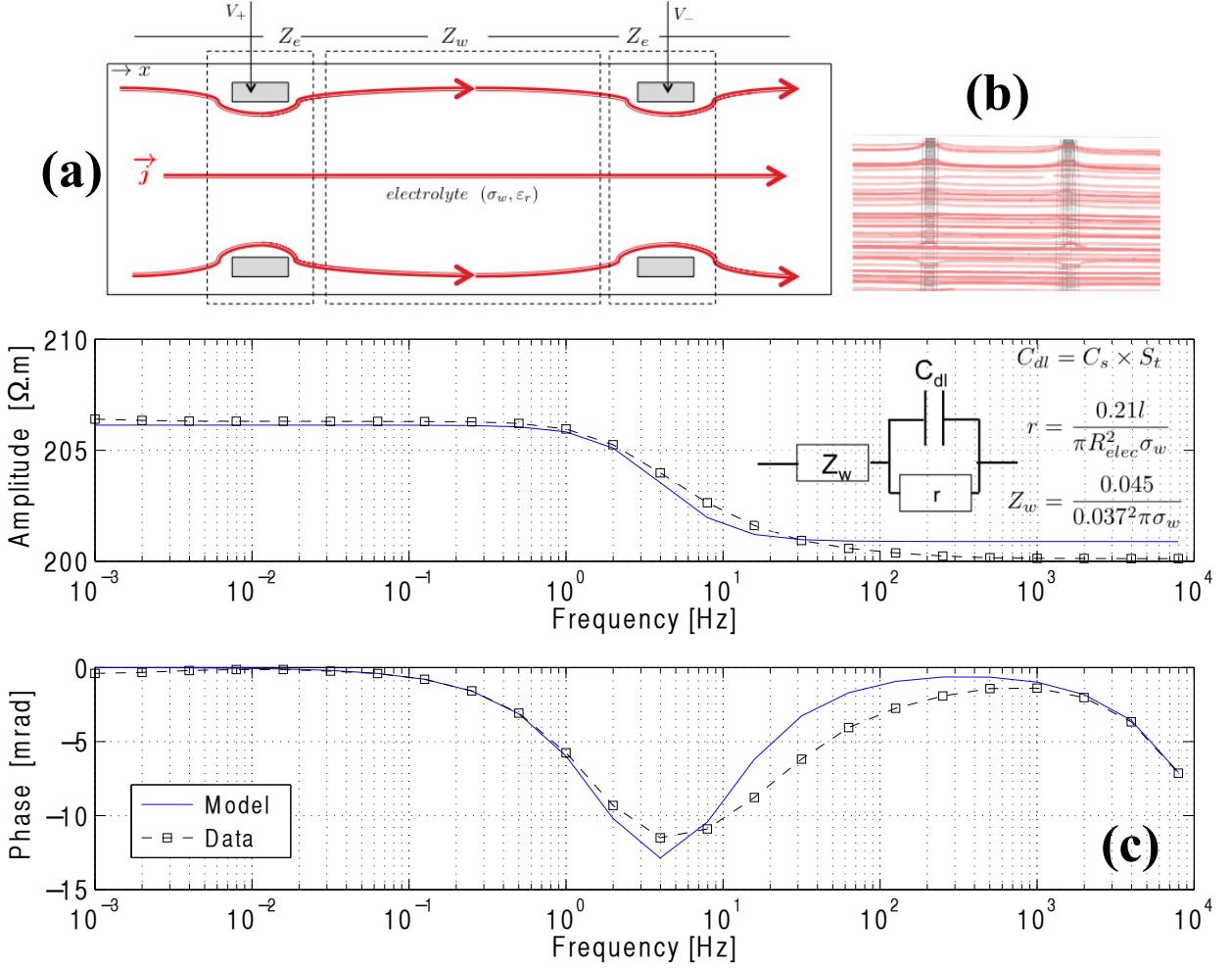


Figure 8: a) Synthetic description of the current flow and the impedances in series. Current distribution is only disturbed close to the electrodes; b) electrical circuit model fitted on Comsol data, $R^2 = 0.9615$. The phase peak can be reproduced but not the asymmetry of the phase response

(2011) recently consider taking into account the electrode contact impedance using the CEM. We observe a parasitic signal from a simple-design sample holder, as several earlier published articles have reported (Vinegar and Waxman, 1984; Vanhala and Soininen, 1995; Ulrich and Slater, 2004; Abdulsamad et al., 2014). Undesirable signals are usually carefully avoided in the laboratory but this cannot be easily done for field measurements. Authors usually focus on the removal of high frequency effects (Pelton et al., 1978; Huisman et al., 2015; Abdulsamad et al., 2016). In this paper, we have characterized the phase peak assuming it is similar to a capacitor-resistor circuit with a time constant equal to $R \times C_p$. We estimate

the surface capacitance of our electrodes from the experimental C_p value. Merriam (2007) provides similar surface capacitance values for KCl solution on stainless steel electrode (0.17 F.m^{-2}). We believe this parasitic phase peak can be correlated to the polarization of the Helmotz layer. In the case of NaCl, $C_s=0.15 \text{ F.m}^{-2}$ (Merriam, 2007). Regarding the C_p value, there is a difference between the experimentation and the modeling. This may occur because we do not model exactly the electrode geometry by not including the rivets. It is expected that the rivets contribute to the parasitic effect and they might have a different surface capacitance than the electrodes.

We select to probe the average voltage on the electrode surface to simulate the potential measurement. On one hand, this might not be appropriate because the voltage is supposed to vary at the electrode surface. On the other hand, we believe that in the metal, the voltage should be the same because it is directly in contact with the amplifier (the input of the acquisition system). Because the amplifier has very high impedance, no current should flow through the electrodes. The parasitic effect is therefore only due to surface effects integrated around the electrode.

The HF effect could not be replicated with the modeling because it is mostly due to the measuring system and the global setup. We actually validate that surface capacitance generates the observed parasitic effect. The surface resistance itself plays a minor role because it is much higher than the resistance of the media. We expect it to be the case with metal electrode when no faradaic process are involved. We could not completely remove this effect from the signal with a simple correction procedure to retrieve a phase curve similar to the Revil & Florsh model (Revil and Florsch, 2010). It might be because the models we choose are too simple.

We intentionally do not investigate the influence of current density in the modeling exercise. For high current density, the electrode-electrolyte interface response becomes non-linear (Schwan, 1968; Ragheb and Geddes, 1991). We operated below 0.01 A.m^{-2} as proposed by Vanhala and Soininen (1995). Zimmermann et al. (2008) found that no spurious effects occurs below 2 A.m^{-2} and a high current density can reduce the contact impedance of current electrode. The influence of the current electrode impedance on the measured response is out of the scope of this work.

6. Conclusion

We believe that under an appropriate calibration this sample holder could be used for measurements on materials with large phase responses (>50 mrad) as for soils with a large clay content or with disseminated metallic particles. Modeling with COMSOL Multiphysics highlights the importance of the geometry and respective location of the electrodes on the measured response of the material. The proposed approach seems to correctly reproduce the effect of the metallic electrode on the SIP measurements. In this work, we do not exactly replicate the experimental phase response because the main point is to investigate the geometrical variations.

The key parameter is the electrode interface : metal composition and the quality of its surface. For the best design of the sample-holders, it is of utmost importance to understand and model the physical phenomena at the electrodes. Non-polarizable electrodes can present some disadvantages like ionic leakage while metal (non-reactive) electrodes are stable in time and do not contaminate the sample. Yet they might not be appropriate for measurements on unsaturated soil sample. Despite geometrical considerations provided by Zimmermann et al. (2008), the safest way to ensure no spurious effects occur is to characterize the sample holder with a non-polarizable reference material.

7. Acknowledgments

The authors thank the CEREMA for supporting the research project. We thank Cyrille Fauchard of the CEREMA-Normandie Centre for fruitful discussions.

8. References

References

- Abdulsamad, F., Florsch, N., Schmutz, M., Camerlynck, C., 2014. The paradox of the measuring electrodes in IP. In: Camerlynck, C., Chauris, H., Maineult, A., Schmutz, M. (Eds.), 3rd International Workshop on Induced Polarization. Ile d'Oléron, France.

- Abdulsamad, F., Florsch, N., Schmutz, M., Camerlynck, C., 2016. Assessing the high frequency behavior of non-polarizable electrodes for spectral induced polarization measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 1–7.
- Bairlein, K., Hördt, A., Bücker, M., Nordsiek, S., 2014. Experimental and theoretical studies of the temperature dependence of spectral induced polarization (SIP) based on a membrane polarization model. In: International Workshop on Induced Polarization. Ile d'Oléron, France.
- Binley, A., Slater, L. D., Fukes, M., Cassiani, G., 2005. Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. *Water Resources Research* 41 (12), W12417.
- Bleil, D. F., 1953. Induced Polarization : a method of geophysical prospecting. *Geophysics* 18, 605–635.
- Bücker, M., Hördt, A., 2013. Long and short narrow pore models for membrane polarization. *Geophysics* 78 (6), E299–E314.
- Dias, C. A., 2000. Developments in a model to describe low frequency electrical polarization of rocks. *Geophysics* 65 (2), 437–451.
- Eskola, L., 1992. Geophysical interpretation using integral equations. Chapman & Hall.
URL <http://books.google.fr/books?id=EW4SAQAAIAAJ>
- Franks, W., Schenker, I., Schmutz, P., Hierlemann, A., 2005. Impedance characterization and modeling of electrodes for biomedical applications. *IEEE transactions on bio-medical engineering* 52 (7), 1295–302.
- Guptasarma, D., 1983. Effect of surface polarization on resistivity modeling. *Geophysics* 48 (I), 98–106.
- Hördt, A., Milde, S., 2012. Studies with gel-filled sandstone samples with implications for the origin of induced polarization. *Near Surface Geophysics* 10 (12), 469–478.

- Huisman, J. A., Zimmermann, E., Esser, O., Haegel, F. H., Treichel, A., Vereecken, H., 2015. Evaluation of a novel correction procedure to remove electrode impedance effects from broadband SIP measurements. *Journal of Applied Geophysics*.
- Huisman, J. A., Zimmermann, E., Haegel, F.-H., Treichel, A., Vereecken, H., 2014. Evaluation of a correction procedure to remove the electrodes contact impedance effects from broadband SIP measurements. In: Camerlynck, C., Chauris, H., Maineult, A., Schmutz, M. (Eds.), 3rd International Workshop on Induced Polarization.
- Ishai, P. B., Talary, M. S., Caduff, A., Levy, E., Feldman, Y., 2013. Electrode polarization in dielectric measurements: a review. *Measurement Science and Technology* 24 (10), 102001.
- Joseph, S., Ingham, M., Gouws, G., 2015. Spectral Induced Polarization Measurements on New Zealand Sands - Dependence on Fluid Conductivity. *Near Surface Geophysics* 13, 169–177.
- Jougnot, D., Ghorbani, A., Revil, A., Leroy, P., Cosenza, P., 2010. Spectral induced polarization of partially saturated clay-rocks: a mechanistic approach. *Geophysical Journal International* 180, 210–224.
- Kemna, A., Binley, A., Cassiani, G., Niederleithinger, E., Revil, A., Slater, L., Williams, K. H., Orozco, A. F., Haegel, F.-H., Hördt, A., Kruschwitz, S., Leroux, V., Titov, K., Zimmermann, E., 2012. An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications. *Near Surface Geophysics* 10, 453–468.
- Kruschwitz, S., Binley, A., Lesmes, D., Elshenawy, A., 2010. Textural controls on low-frequency electrical spectra of porous media. *Geophysics* 75 (4), WA113–WA123.
- Marshall, D. J., Madden, T. R., 1959. Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics* 24 (4), 790–816.
- Merriam, J. B., 2007. Induced polarization and surface electrochemistry. *Geophysics* 72 (4), F157–F166.
- Ntarlagiannis, D., Yee, N., Slater, L., 2005. On the low-frequency electrical polarization of bacterial cells in sands. *Geophysical Research Letters* 32, L24402.

- Paulson, K., Breckon, W., Pidcock, M., 1992. Electrode modelling in electrical impedance tomography. *Siam. J. Applied Mathematics* 52 (4), 1012–1022.
- Pelton, W. H., Wards, S. H., Hallof, P. G., Sill, W., Nelson, P., 1978. Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency IP. *Geophysics* 43 (3), 588–609.
- Ragheb, T., Geddes, L. a., 1991. The polarization impedance of common electrode metals operated at low current density. *Annals of biomedical engineering* 19 (2), 151–63.
- Revil, A., 2012. Spectral induced polarization of shaly sands : Influence of the electrical double layer. *Water Resources Research* 48, W02517.
- Revil, A., Florsch, N., 2010. Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media. *Geophysical Journal International* 181, 1480–1498.
- Revil, A., Florsch, N., Camerlynck, C., 2014. Spectral induced polarization porosimetry. *Geophysical Journal International* 198, 1016–1033.
- Rücker, C., Günther, T., 2011. The simulation of finite ERT electrodes using the complete electrode model. *Geophysics* 76 (4), F227–F238.,
- Schmutz, M., Revil, A., Vaudelet, P., Batzle, M., Viñao, P. F., Werkema, D. D., 2010. Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International* 183, 211–224.
- Schwan, H. P., 1968. Electrode polarization impedance and measurements in biological materials. *Annals of New York Academy of Sciences*, 191–209.
- Titov, K., Kemna, A., Tarasov, A., Vereecken, H., 2004. Induced Polarization of Unsaturated Sand Determined through Time Domain Measurements. *Vadose Zone Journal* (3), 1160–1168.
- Titov, K., Tarasov, A., Ilyin, Y., Seleznev, N., Boyd, A., 2010. Relationships between induced polarization relaxation time and hydraulic properties of sandstone. *Geophysical Journal International* 180, 1095–1106.

- Ulrich, C., Slater, L. D., 2004. Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands. *Geophysics* 69 (3), 762–771.
- Vanhala, H., Soininen, H., 1995. Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil samples. *Geophysical Prospecting* 43, 655–676.
- Vauhkonen, P. J., Vauhkonen, M., Savolainen, T., Kaipio, J. P., 1999. Three-dimensional electrical impedance tomography based on the complete electrode model. *IEEE transactions on bio-medical engineering* 46 (9), 1150–60.
- Vinegar, H. J., Waxman, M. H., 1984. Induced polarization of shaly sands. *Geophysics* 49 (8), 1267.
- Zimmermann, E., Kemna, A., Berwix, J., Glaas, W., Münch, H. M., Huisman, J. A., 2008. A high-accuracy impedance spectrometer for measuring sediments with low polarizability. *Measurement Science and Technology* 19, 105603.

ANNEXE E SUIVI ELECTRODES ET PREMIER TESTS AVEC LE GEL D'AGAR

E.1 Mesures préliminaires

Le système de mesure est un SIP-Fuchs III de Radic Research (le Fuchs). Il est opéré via un logiciel installé sur Windows XP et plus. Pour chaque fréquence programmée, il envoie un nombre prédéfini de périodes de signal. L'amplitude et le déphasage obtenus sont la moyenne sur le nombre de périodes. Comme le nombre de périodes est moins grand aux basses fréquences pour conserver un temps de mesure respectable (une période de 1 mHz égale 16 min 40 s), l'écart type est aussi plus élevé. La mesure finale obtenue contient la résistance, la phase, les écarts types sur la résistance et la phase et l'ampérage mesuré à travers la résistance de shunt. L'injection de courant est contrôlée en tension.

Tests de position de la référence Les potentiels en V+ et V- sont en entrée d'amplificateurs opérationnels, montés en différentiel par rapport à une masse commune. Si on ne dissocie pas la référence de la borne de potentiel alors il y a un risque d'instabilité de l'amplificateur. Si la cellule ne présente que 4 points, des tests sur une résistance de $400\ \Omega$ et sur la cellule remplie d'électrolyte avec deux types d'électrodes ont montré que l'on pouvait brancher la référence sur une des bornes de potentiel. Sans la référence branchée, la mesure est très bruitée et la valeur obtenue en conductivité est multipliée par deux environ. Par défaut, on branchera la référence uniquement sur la borne négative du potentiel. Le test de référence est reproduit avec les électrodes Ag/AgCl sur le porte échantillon rempli d'électrolyte (présentés figure E.5)

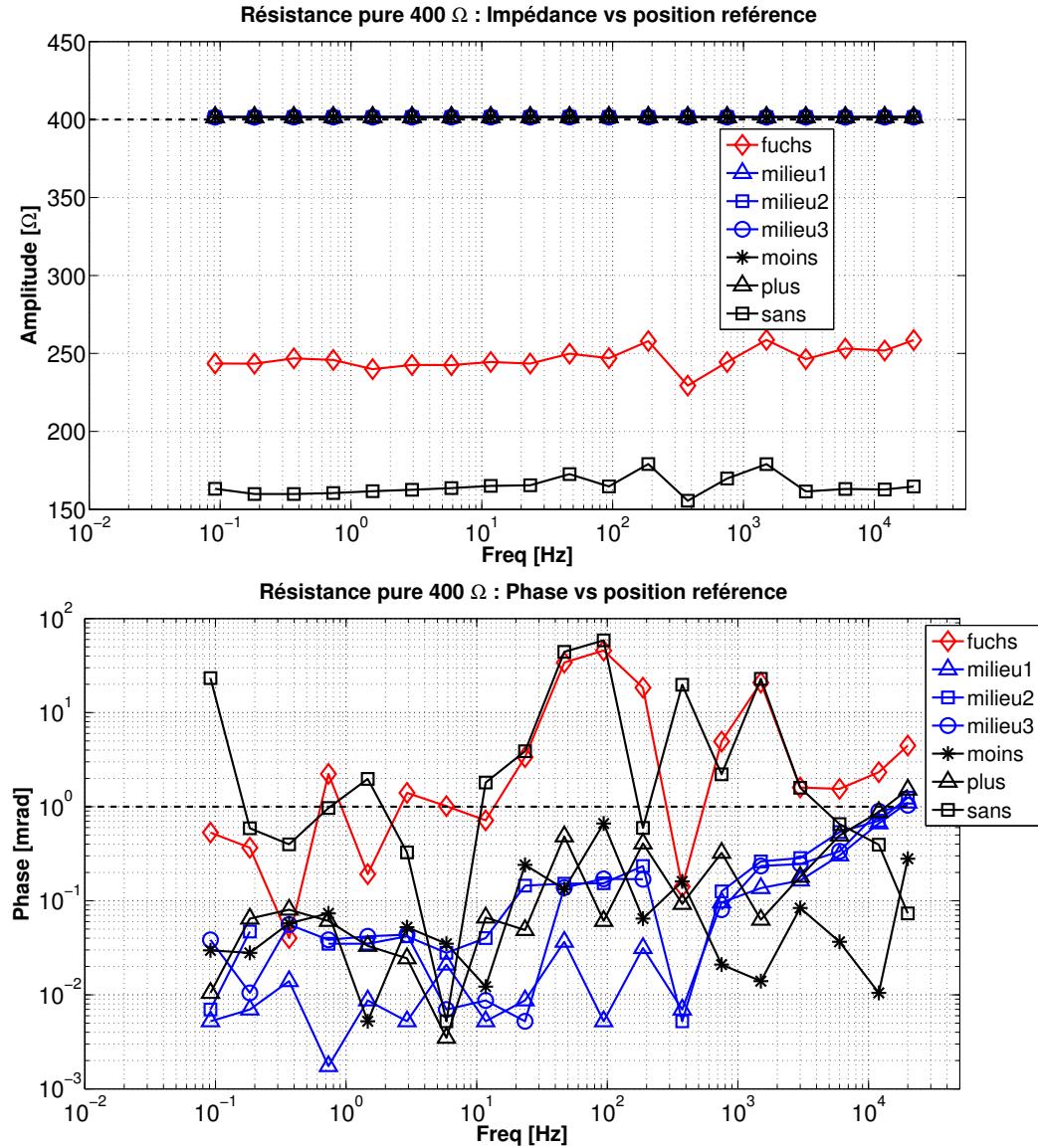


Figure E.1 Tests sur la position de la référence sur une résistance test de 400Ω .

Électrodes de courant On a envisagé trois types d'électrode de courant (Figure E.2). On a choisi les plaque d'acier inoxydables pour éviter le largage d'ions dans l'électrolyte sous l'action du courant, comme montré figure E.3.



Figure E.2 Différents types d'électrodes de courant testées. De gauche à droite : cuivre en spirale, plaque d'acier inoxydable, plaque de cuivre

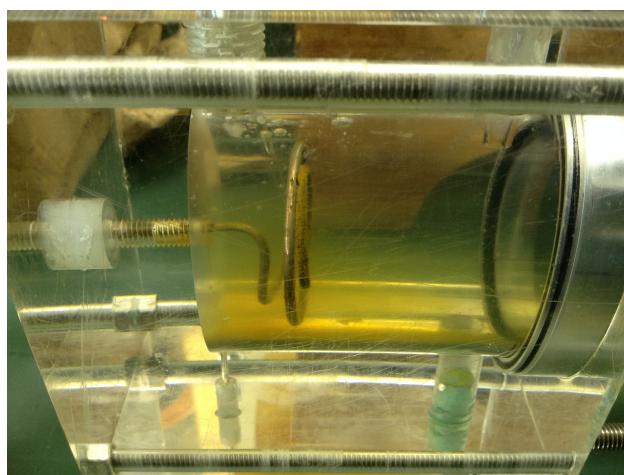


Figure E.3 Largage d'ions dans l'électrolyte par l'électrode de cuivre.

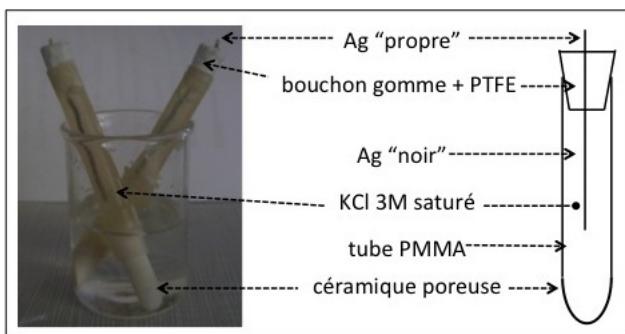
E.2 Electrodes

Rappel Fabrication

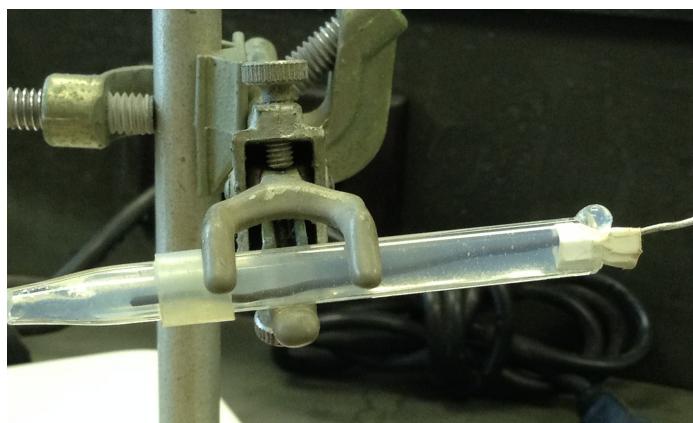
1. Tremper le fil d'argent dans l'eau de Javel.
2. Faire les bouchons en gomme (gomme à effacer standard pour écoliers, accessible dans la plupart des épiceries et dépanneurs ou grandes surfaces). Tailler les bouchons en forme conique puis les enrôler de PTFE (ruban teflon).
3. Insérer la céramique poreuse (SDEC-France) au bout du corps de l'électrode (tube PMMA).
4. Remplir avec la solution de KCl 3M saturé.
5. Insérer le fil d'argent dans le bouchon en gomme (un seul essai possible sinon le bouchon perd son étanchéité) .

6. Attendre environ 1h. Il est possible que les matériaux "boivent" et qu'une tranche d'air apparaisse. Déboucher et re-remplir à ras-bord puis insérer le bouchon. Si les "fuites" persistent, reprendre la création du bouchon.

La figure E.4 montre les électrodes maison qu'on obtient. Au lieu de remplir le tube avec la solution liquide, on peut introduire du gel fait à partir de la solution saturée de KCl. Le gel doit alors refroidir autour du fil d'argent pour assurer un bon contact. Gélifier la solution permet d'éviter la contamination du milieu par le KCl saturé contenu dans l'électrode. En effet lorsque l'étanchéité est mal assurée, le KCl peut suinter par la céramique.



(a) Electrodes Ag-AgCl liquides et le schéma descriptif correspondant



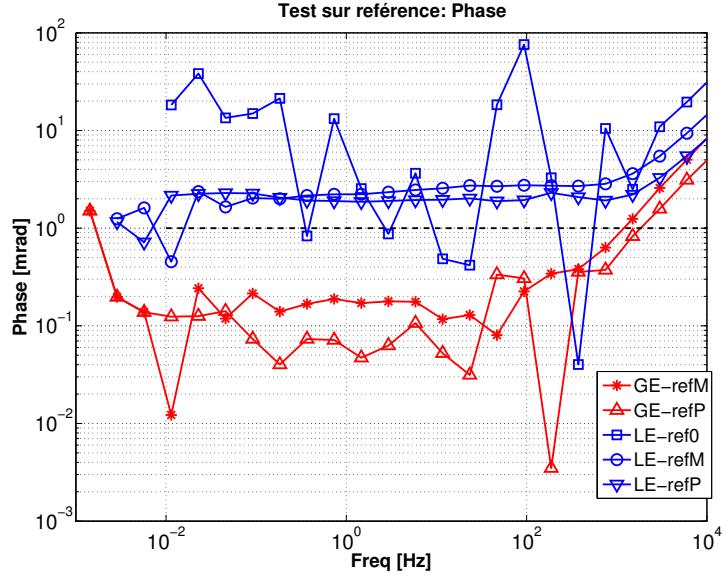
(b) Électrode Ag-AgCl avec agar juste après fabrication

Figure E.4 Électrodes Ag-AgCl veson liquide et version Agar.

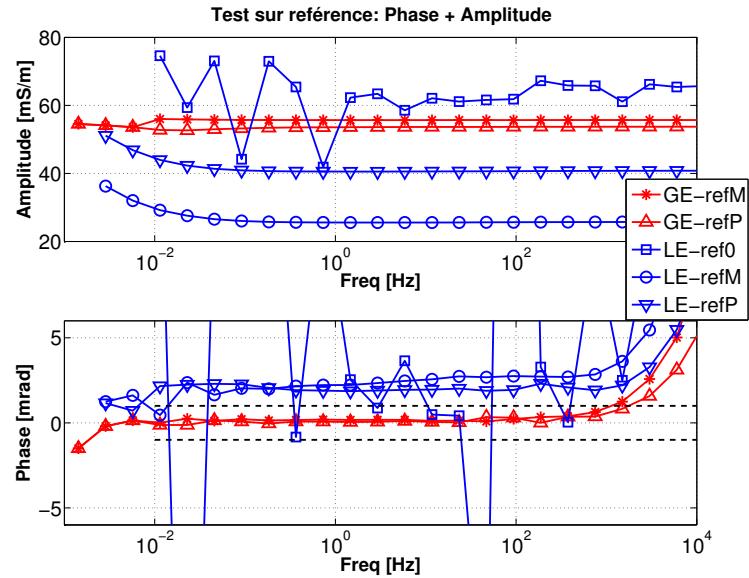
E.3 Comparaison électrodes liquides - électrodes d'agar

Pour tester une première fois la fabrication, seulement deux électrodes ont été faites en gel. On les compare en faisant une mesure sur de l'eau déionisée et sur de l'eau du robinet. Les électrodes d'agar montrent une très bonne réponse moins d'1 h après leur fabrication. Le test

est fait sur de l'eau du robinet ($\sigma_w \approx 28 \text{ mS/m}$) couplé avec un test sur la position de la référence.



(a) Observation de la phase en log-log



(b) Diagramme phase amplitude

Figure E.5 Test sur la position de référence avec deux types d'électrodes : LE désigne les électrodes avec KCl saturé liquide ; GE désigne les électrodes avec gel d'agar et KCL saturé. Les électrodes d'injection sont des électrodes de cuivre. Ref0 : sans référence connectée, RefP : référence connectée sur la borne positive ; RefM : référence connectée sur la borne négative.

L'électrolyte n'a pas été changé au cours de la journée de mesure. Dans l'ordre chronologique, les mesures sont :

1. Mesure avec électrode liquide sans référence connectée ;
2. Mesure avec électrode liquide avec référence connectée sur la borne négative ;
3. Mesure avec électrode liquide avec référence connectée sur la borne positive ;
4. Mesure avec électrode agar avec référence connectée sur la borne positive ;
5. Mesure avec électrode agar avec référence connectée sur la borne négative.

On observe nettement une contamination par les électrodes Ag/AgCl liquides car la conductivité mesurée augmente. Le processus de diffusion semble être visible sur la mesure seulement après ≈ 22 min. Au contraire, les électrodes d'agar ne semblent pas relâcher d'ions dans l'électrolyte et la conductivité reste constante. Le léger écart entre les deux mesures est plus probablement du au changement de la position de la référence.

E.4 Différence de Potentiel

On souhaite s'assurer que la différence de potentiel entre deux électrodes reste stable dans le temps et faible par rapport à la différence de potentiel développée lors de la mesure aux bornes des électrodes. On effectue des suivis d'électrodes. Avant et après chaque mesure PPS, on vérifie avec un voltmètre la différence de potentiel entre deux électrodes lorsqu'elles sont *au repos* dans la solution de KCl saturé.

Pour évaluer la différence de potentiel développée aux bornes des électrodes de mesure, on utilise la valeur de résistance donnée par la mesure R et l'ampérage I :

$$V_{mes} = RI$$

La figure E.6 montre le potentiel entre les électrodes pour la mesure du test de référence présentée dans la section précédente. Plus le milieu est conducteur, moins la différence de potentiel est élevée.

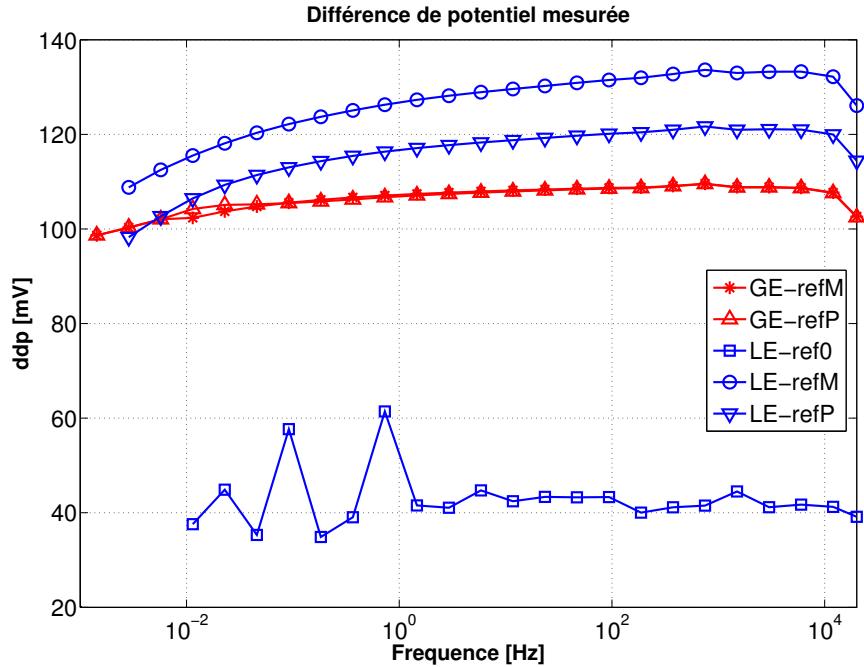
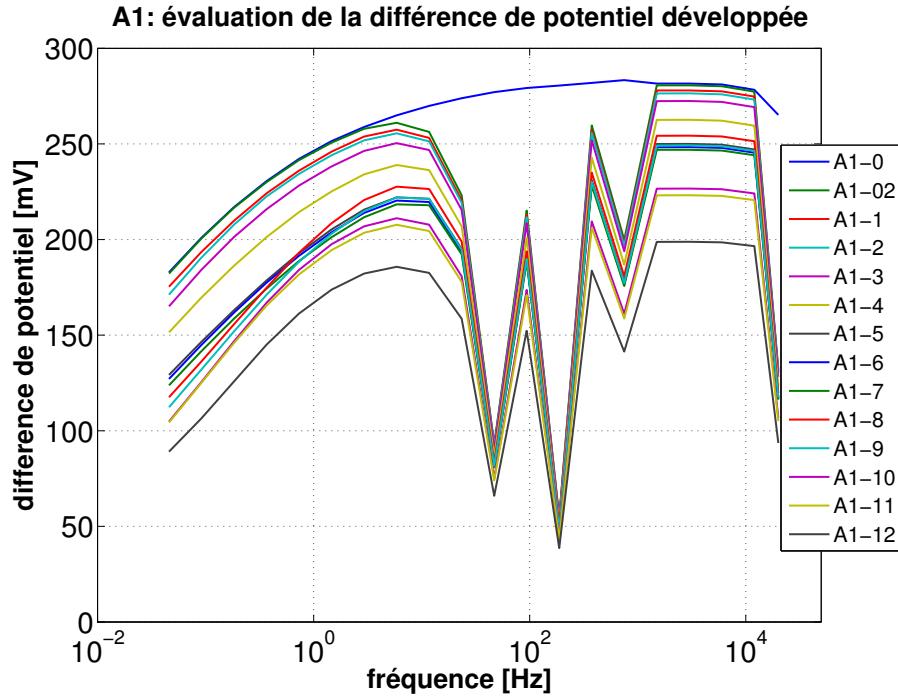


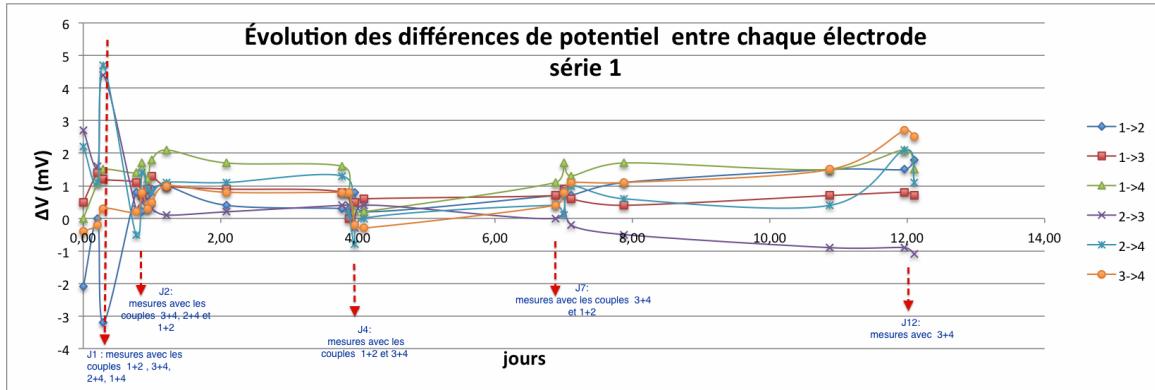
Figure E.6 Différence de potentiel mesurée lors du test de référence

Série 1 Une première série de quatre électrodes est fabriquée. Deux électrodes sont en plastique avec un embout en céramique (3 et 4), deux électrodes sont en tube de verre avec terminaison ouverte (1 et 2). Ce sont les mêmes modèles que les électrodes 1 à 4 de la série 2 montrées à la figure E.7.

Ces électrodes ont servi pour des mesures sur le premier mélange d'agar. La figure E.7 montre la différence de potentiel mesurée pour le suivi et celle évaluée lors de mesures sur l'agar. La première série a montré des résultats prometteurs. En effet le suivi reste proche de 1 mV alors que la différence de potentiel développée pendant la mesure est autour de 100 mV.



(a) différence de potentiel développée aux bornes pendant la mesure



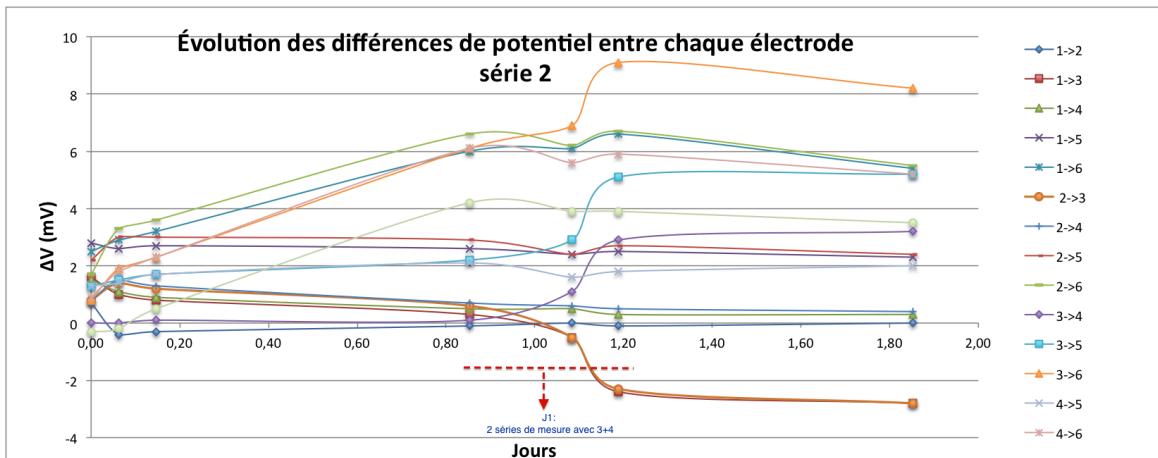
(b) Suivi de la série 1 d'électrodes

Figure E.7 Première série d'électrodes : différence de potentiel évaluée pendant la mesure et suivi des électrodes

Série 2 La seconde série d'électrodes a été plus décevante comme le montre le suivi de la figure E.8, réalisé seulement sur deux jours. On décide ensuite de détruire les électrodes 5 et 6 pour ne garder que 1 à 4. Les couples 1-2, 2-4 et 1-4 montraient des différences de potentiel inférieur à 1 mV, 15 jours après leur fabrication. Par contre, le couple 3-4 montrait des différences de potentiel de l'ordre de 10-15 mV.



(a) Seconde série d'électrode



(b) suiviSerie2

Figure E.8 Suivi de la seconde série d'électrodes

Série 3 Par la suite on choisit de concevoir uniquement des électrodes à bout ouvert (sans céramique). La dernière série suivie a montré une longévité très acceptable. La figure E.9 montre le suivi sur les 15 derniers jours d'utilisation. Cette série a été utilisée pour les mesures sur les sols et les billes de verres présentées au chapitre 4 et l'annexe F.

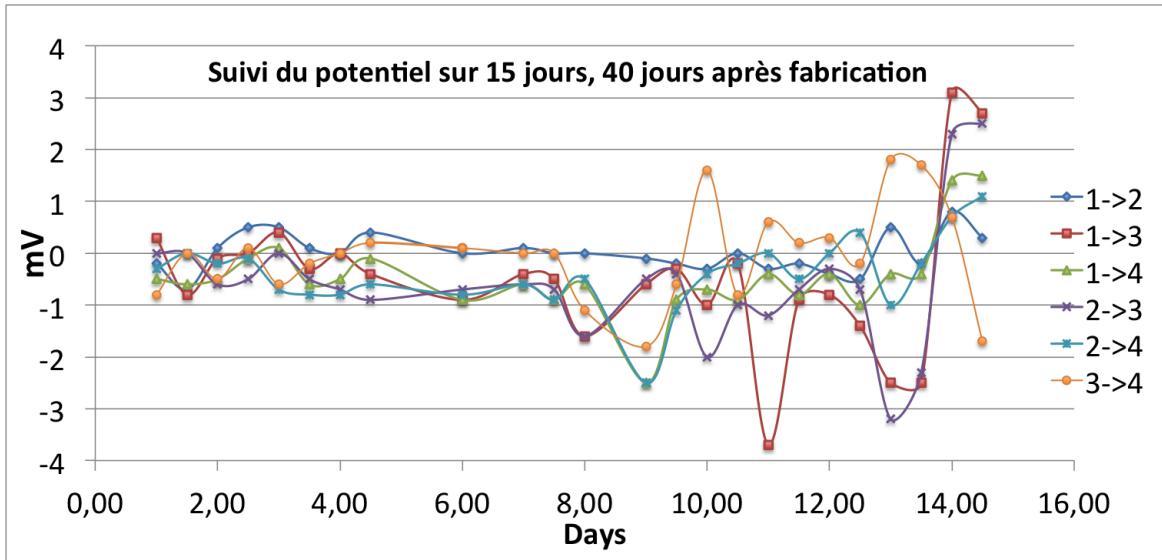


Figure E.9 Suivi de la dernière série d'électrodes

E.5 Contamination du milieu

Test 1 : Fevrier 2014

Le but est d'avoir des électrodes qui durent et mais surtout, qui ne contaminent pas le milieu. Pour cela, on a conduit des mesures sur électrolyte en contrôlant la conductivité avant et après la mesure. Cette étude est conduite avec des électrodes d'agar et des électrodes sèches. La figure E.11 montre le suivi de la contamination par électrolyte. On utilise deux types de sels pour la fabrication des électrolytes, le KCl et le LiCl. Au total, 7 mélanges différents sont fabriqués : 4 de KCl et 3 de LiCl. Le protocole est le suivant :

1. Mesurer la conductivité dans une éprouvette après fabrication de la solution.
2. Remplir la cellule : lorsque la cellule est remplie, on laisse le système en mode remplissage pour récupérer de l'électrolyte ayant traversé la cellule. On mesure la conductivité.
3. On fait une mesure avec les électrodes GE (pour Gel Électrodes), en agar avec bout ouvert et tube en verre.
4. À la fin de la mesure on reprend le remplissage de la cellule et on mesure la conductivité de l'électrolyte qui sort de la cellule. C'est la valeur à demi-purge.
5. On fait la mesure avec les électrodes dites sèches (fil d'argent recouvert d'AgCl).
6. On mesure la conductivité lors de la purge complète.

La figure E.10 montre le montage en mode remplissage/vidage de cellule et la sonde de conductivité.



Figure E.10 Montage avec la sonde de conductivité

La variation de conductivité mesurée est rarement supérieure à 2 mS/m (Figure E.11). On considère que c'est une variation acceptable.

KCl				
Mise en charge	Semi-purge	Purge totale	variationGE	Variation DE
243	251	245	0,032921811	-0,023904382
462	477	478	0,032467532	0,002096436
584	604	608	0,034246575	0,006622517
1160	1166	1160	0,005172414	-0,005145798

LiCl				
Mise en charge	Semi-purge	Purge totale	variationGE	Variation DE
176,8	199,9	185,3	0,130656109	-0,073036518
258,8	277,9	263	0,073802164	-0,053616409
344,3	361,8	351	0,050827766	-0,029850746

Figure E.11 Suivi de la contamination par électrolyte. Les valeurs sont en $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les variations sont des variations relatives par rapport à la valeur de semi-purge (pour GE) et de purge (pour DE).

Test 2 : Noël 2014

Électrodes utilisées

On a fabriqué un ensemble de 4 électrodes (Figure E.12) :

- 1 et 2 que l'on dénommera GE (pour Gel Electrode)
- 3 et 4 que l'on dénommera CE (pour Coton Electrodes). Comme une des dégradations observées concernent la fuite de gel au bout de l'électrode, on a testé l'emploi d'un coton ouaté (provenant d'un coton-tige).

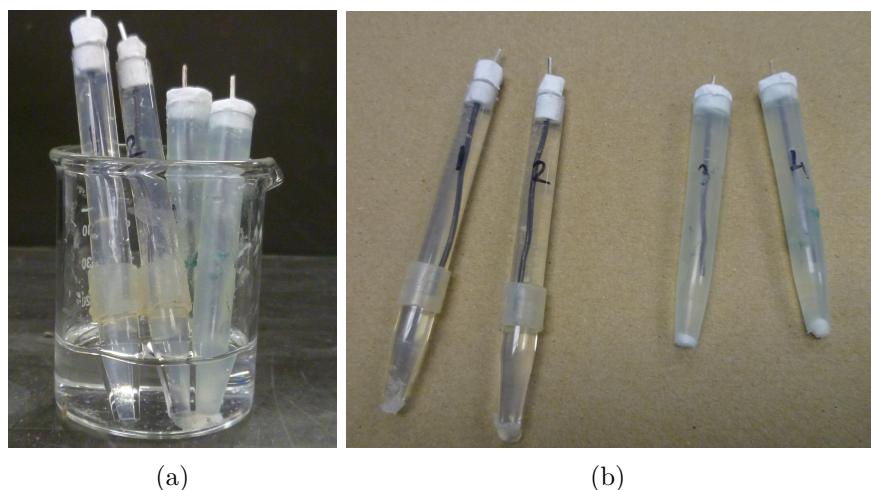


Figure E.12 Électrodes neuves (1-2) GE et (3-4) CE.

On utilise aussi des électrodes « sèches » symbolisées par DE sur les graphiques (ou *dry electrodes*). Elles consistent en un fil d'argent recouvert de Ag-AgCl. Elles sont directement en contact avec le fluide sur une longueur de 2 cm environ (donc sur le passage du courant, figure E.13).

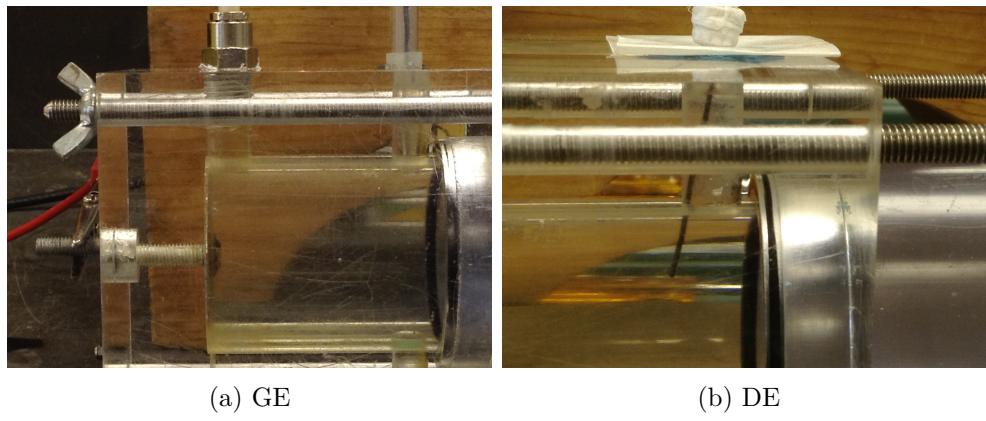


Figure E.13 Observation du contact GE et DE avec le fluide.

Mesures

Les mesures sont réalisées avec le Fuchs pour 25 fréquences entre 1 mHz et 20 kHz (environ 1h40 de mesure). Contrairement au test précédent, la cellule est entièrement vidée après chaque mesure.



Figure E.14 Montage avec la sonde de conductivité

Résultats

On présente les mesures et les résultats sous la forme de tableaux. Les mesures PPS obtenues sont montrées dans le cadre de la comparaison entre les différents types d'électrodes fabriquées.

Tableau E.1 Liste des mesures réalisées avec les mesures de sonde de conductivité associées. Les conductivités EC et EC(25) sont respectivement la conductivité à la température T et la conductivité spécifique à 25°C (exprimées en mS/m). T est en °C.

		Avant			Après		
milieu	électrodes	EC (25°C)	EC (T)	T	EC (25°C)	EC (T)	T
eau deionisée	GE (1+2)	0.4		21.2	12		21.7
eau du robinet	GE (1+2)	30.6	28.1	20.75	36.7		21.5
eau du robinet	GE (1+2)	31.2	29.3	21.8	35.5	33.2	21.4
eau du robinet	CE (3+4)	31.3	29.5	21.9	39.6	36.9	21.5
eau du robinet	CE (3+4)	31.5	29.8	22.2	43.7	41.1	21.8
eau du robinet	GE (1+2)	31.1	29.3	22	38.1	35.8	21.7
eau du robinet	DE	31.2	29.3	21.9	30.8	28.6	21.4
eau du robinet	DE	31.3	29.7	22.5	31.1	29.3	21.6
KCl 15 mS/m	DE	15.5	14.5	21.5	15.9	15	21.9
KCl 15 mS/m	GE (1+2)	15.5	14.6	21.7	22.1	20.7	21.5
KCl 45 mS/m	GE (1+2)	44.4	41.2	21.2	48.5	45.2	21.4
KCl 60 mS/m	GE (1+2)	60.5	56.1	21.1	64.2	59.8	21.3
KCl 75 mS/m	GE (1+2)	74.9	69.4	21.2	79.5	73.6	21.1

Tableau E.2 Exploitation des mesures. La variation de conductivité avec les électrodes DE est négligeable. Celle introduite par GE semble dépendre de la conductivité initiale du fluide (diffusion moins importante si le liquide est déjà conducteur). Pour un fluide comme de l'eau du robinet, on s'attend à une "contamination" de 5 mS/m environ pour GE et une "contamination" négligeable pour DE.

électrodes	EC (25°C) avant	difference après-avant (mS/m)	variation relative à la valeur de départ
GE (1+2)	0.4	11.6	29
GE (1+2)	30.6	6.1	0.19934641
GE (1+2)	31.2	4.3	0.13782051
CE (3+4)	31.3	8.3	0.26517572
CE (3+4)	31.5	12.2	0.38730159
GE (1+2)	31.1	7	0.22508039
DE	31.2	-0.4	-0.0128205
DE	31.3	-0.2	-0.0063898
DE	15.5	0.4	0.02580645
GE (1+2)	15.5	6.6	0.42580645
GE (1+2)	44.4	4.1	0.09234234
GE (1+2)	60.5	3.7	0.06115702
GE (1+2)	74.9	4.6	0.06141522

E.6 Comparaison types d'électrodes

On compare uniquement les électrodes utilisées pour la mesure sur sols : GE et DE. Les électrodes liquides ont été écartées dès le début car on n'a pas pu gérer les fuites électrolytiques. Lors de la mesure sur électrolytes et sur gel, les électrodes DE et GE montrent chacune une phase inférieure à 1 mrad sur la bande de fréquence. La résistance de contact (mesurée à l'ohmmètre) est similaire avant et après la mesure.

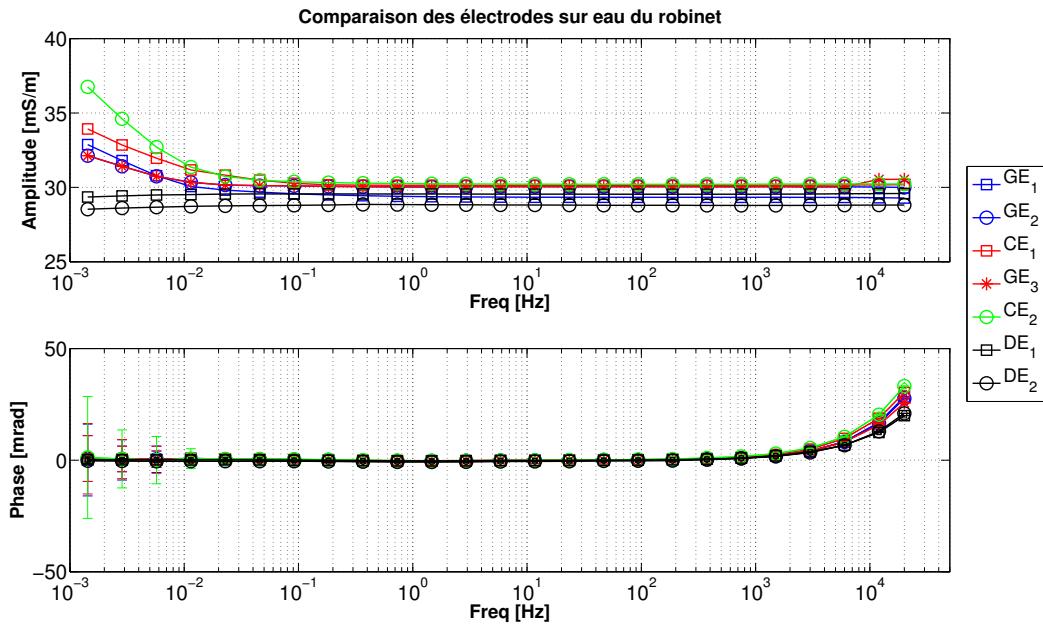


Figure E.15 Comparaison des électrodes GE, CE et DE fabriquées pour l'étude 2 de contamination. Les mesures sont faites sur de l'eau du robinet.

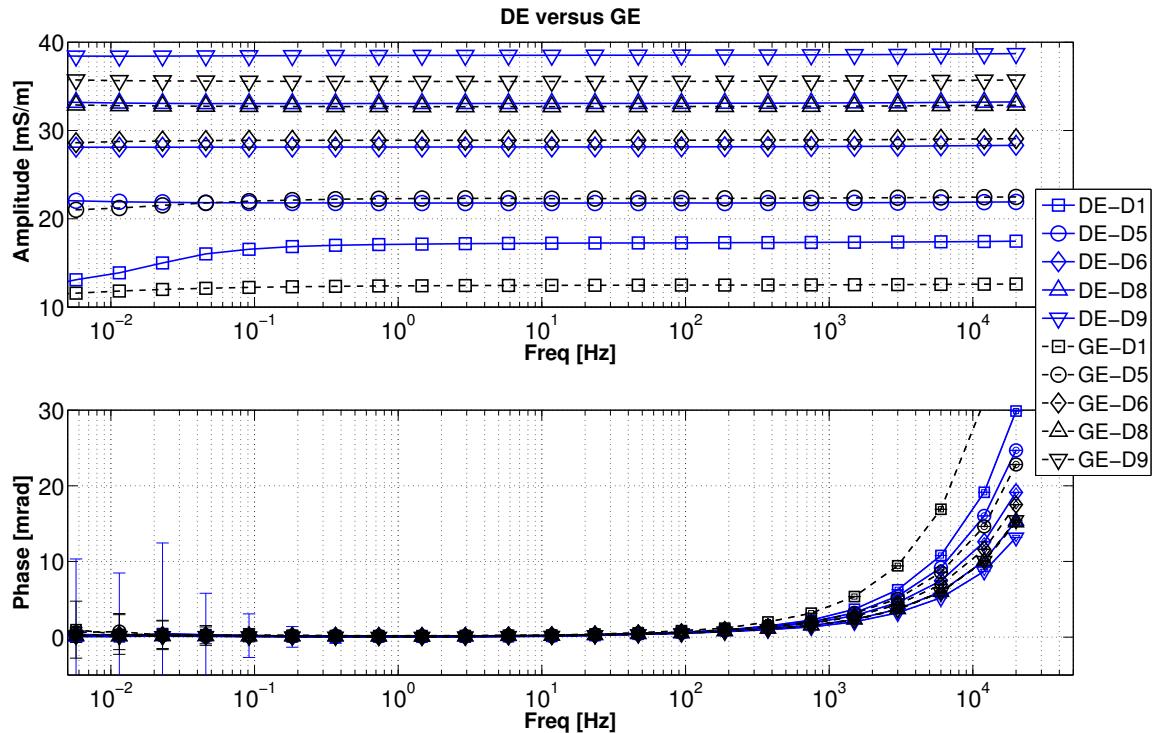


Figure E.16 Mesures sur le gel d'agar A6 (4% agar OXOID et solution de KCl à 18 mS/m).

On constate un comportement basse fréquence visible sur l'amplitude de la conductivité

(Figure E.15). Dans le cas des électrodes DE, cela correspond à une augmentation de la résistance mesurée. Dans le cas de GE, le milieu semble devenir plus conducteur.

Pour les électrodes GE, on a vu qu'elles entraînaient une augmentation de la conductivité du fluide. Par conséquent, ce phénomène serait dû à une diffusion ionique du gel d'agar au milieu. Lors de la mesure sur gel, ce comportement n'est pas observable. Plus le milieu est conducteur initialement, moins cette diffusion est observable sur le temps de la mesure, ce qui paraît cohérent.

Pour les électrodes DE, la mesure devient moins conductrice en allant vers les basses fréquences et ce phénomène est plus visible avec le gel d'agar. Le contact avec le gel est probablement moins bon que pour les électrodes GE. Cependant, il n'est pas toujours observé lors de mesures sur gel avec DE.

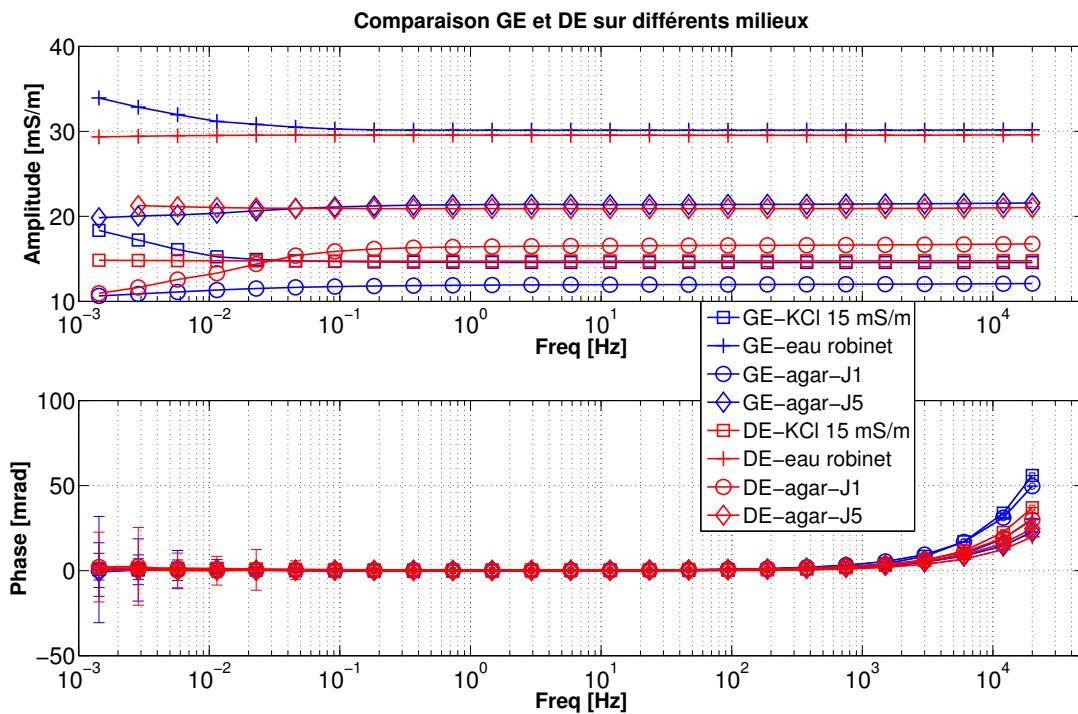


Figure E.17 Comparaison DE et GE pour la mesure sur différents milieux. Électrolytes : KCl à 15 mS/m et eau du robinet, gel d'agar : J1 le premier jour après fabrication ; J5, le 5ème jour après fabrication. Le gel est le mélange A6 de cette étude (4% agar OXOID et solution de KCl à 18 mS/m).

E.7 Usure des électrodes

On observe trois signes de dégradation :

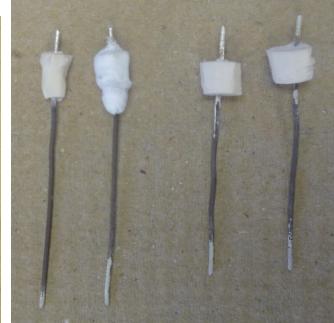
- La dégradation du bout de l'électrode. Comme on n'utilise pas de céramique poreuse des phénomènes de succion lors de la pose et du retrait de l'électrode entraînent du gel hors de l'électrode. À long terme, cela peut nuire au contact car des vides apparaissent.
- La disparition du précipité de chlorure d'argent. Ceci réduit la surface active de l'électrode et peut, à terme, introduire une erreur sur la phase car la résistance de contact est augmentée. Ceci peut être limité en conservant les électrodes le bout plongé dans une solution de KCl saturé et dans un volume fermé.
- Perte du contact entre le gel et le fil d'argent. Si le fil d'argent est soumis à des bras de levier à cause du câble ou une manipulation brutale, cela peut nuire au contact avec le gel. Si le fil bouge trop, à terme le contact est fortement réduit. Cette détérioration peut être limitée en améliorant la qualité du bouchon et en augmentant le diamètre du fil.



(a) Électrodes en fin d'utilisation



(b) Usure en bout d'électrodes



(c) Disparition de l'AgCl

Figure E.18 Électrodes après 45 jours d'utilisation

E.8 Résistance de contact

Kemna *et al.* (2012) recommandent de s'assurer avant chaque mesure que la résistance de contact des électrodes est inférieure à $20\text{ k}\Omega$. Cette vérification se fait avec un ohmmètre avant la mesure PPS. Pour les mesures sur électrolytes et sur agar, c'était toujours le cas. Pour les mesures sur billes de verres et les premiers échantillons de sol, c'était rarement le

cas, la résistance étant plus autour de $70\text{ k}\Omega$. Ceci était probablement du à la dégradation des électrodes dont on s'est rendu compte tardivement.

La mesure de résistance de contact avec un ohmmètre montre des valeurs évolutives dans le temps. Comme l'ohmmètre injecte un léger courant continu pour faire la mesure, il est possible que la mesure force la polarisation des électrodes.

Lorsque les électrodes sont dans la solution saline saturée, on peut dire que la résistance mesurée est la résistance de contact propre à l'électrode (légèrement majorée). On obtenait approximativement $1\text{ k}\Omega$ par électrode, ce qui est respectable.

E.9 Discussion et conclusion sur les électrodes

On propose des électrodes de conception simple, à faible coût et robustes. Le composant le plus cher est le fil d'argent. Cependant le fil d'argent¹ peut être réutilisé et seulement 5 cm suffisent. Dans cette étude, les fils d'argent sont réutilisés entre les différentes séries d'électrode après un léger ponçage pour correctement renouveler la couche d'Ag/AgCl par la réaction avec l'eau de Javel. Le gel d'agar se trouve en épicerie et seulement 2 g sont nécessaires pour 4 électrodes.

Cependant, ces électrodes possèdent de nombreux désavantages tels que le bouchon et le manque de membrane ou de céramique pour limiter la perte de matière ou la dégradation de l'embout. Cette dégradation n'apparaît pas lors de mesures sur des fluides mais au contact de la chambre remplie d'agar.

On pourrait considérer d'autres substances pour gélifier la solution saturée de KCl. Blondel (2014) propose (et recommande) la gélatine.

E.10 Gel d'agar, premiers tests

Pour nos expérimentations, nous utilisons l'agar comme d'un tampon électrique entre les électrodes de courant et l'échantillon, sur le modèle de Taylor et Barker (2002). Parce que les électrodes de potentiel sont placées dans l'agar à l'extérieur de l'échantillon, une partie du gel contribue à la mesure. Hördt et Milde (2012) ont observé que la conductivité du gel est plus importante que la conductivité de l'électrolyte utilisé pour sa fabrication, ce qui, en soi, demande de plus grandes investigations. L'article présenté dans cette thèse rend compte de nos principales observations sur la fabrication et le détail des mesures menées. On apporte

1. Autour de 60 euros le mètre pour un fil de 1 mm de diamètre.

ici des compléments d'observation.

E.10.1 Préparation

Pour réaliser le gel d'agar, on s'est inspiré des sites de cuisine ainsi que des articles de Taylor et Barker (2002); Scott (2006); Binley *et al.* (2005); Hördt et Milde (2012) qui utilisent cette substance pour la mesure sur des grès/calcaires.

Tout d'abord il faut déterminer le volume à préparer. Il faut prévoir au moins une centaine de millilitres en plus, au cas où il y aurait des fuites lors du versement et pour compenser la légère diminution de volume due à la formation du gel et à l'évaporation au cours de la cuisson. Une fois que l'on a défini le volume nécessaire, on prépare :

- poudre agar-agar 4g/100mL.
- solution à conductivité connue.

La poudre d'agar n'est miscible dans l'eau qu'à partir de 85-90 degrés. Il faut faire monter le mélange tranquillement à cette température en évitant au maximum la formation de bulles. La figure E.19 montre l'agar en cours de préparation sur l'agitateur et lorsqu'il est en phase de refroidissement dans la cellule.

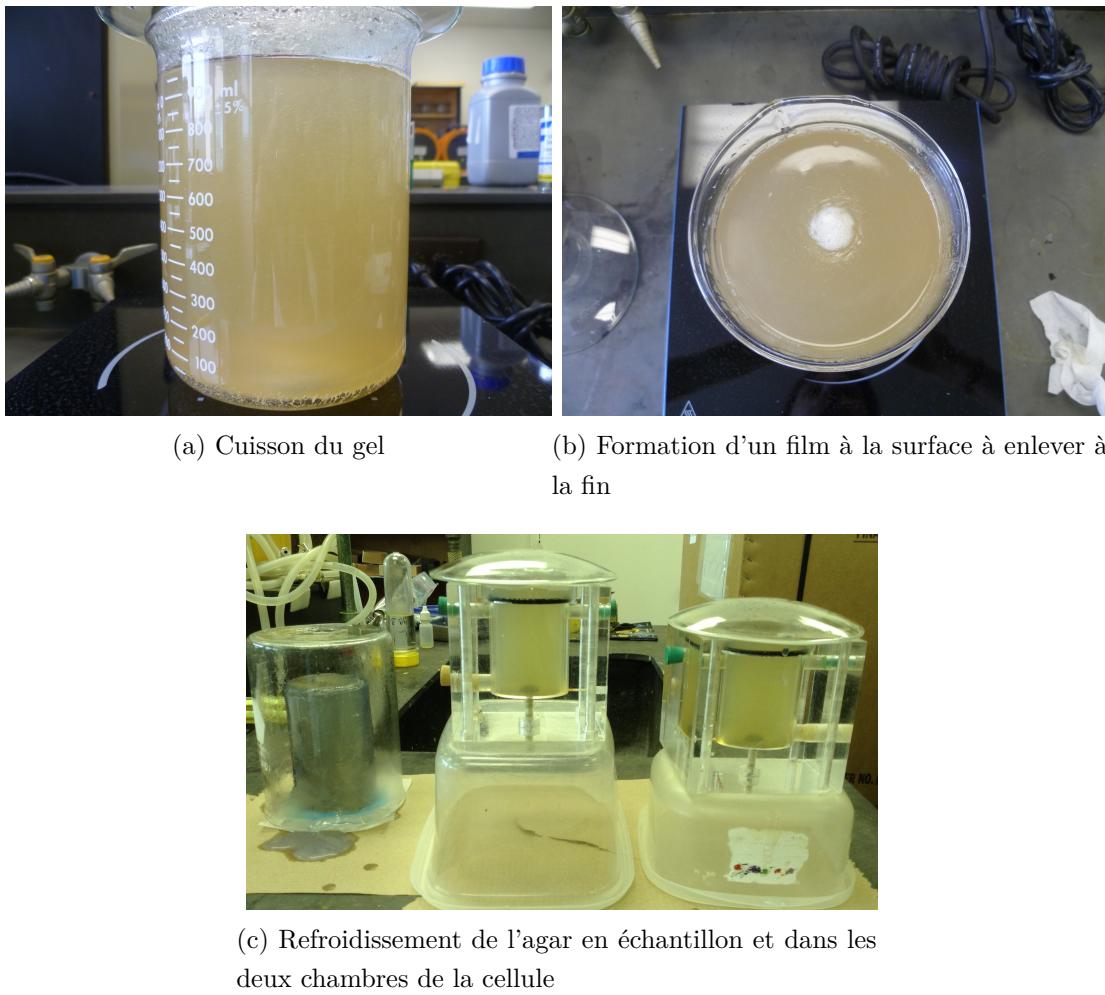


Figure E.19 Préparation et mise en place de l'agar

E.10.2 Observations

La mise en place du gel est délicate pour limiter la présence de bulles dans le mélange. On souhaite aussi éviter l'apparition de ménisques pour permettre un contact plan avec l'échantillon. On coule un échantillon en même temps que les chambres avec le même mélange. Au moins 12 h plus tard, la cellule entière est assemblée (une "nuit"). Dans les premiers temps d'utilisation, on peut observer un phénomène de ressuage lors de la mise en place des électrodes (Figure E.20). Ce phénomène disparaît après 2 jours environ.



Figure E.20 Apparition de ressauage de l'agar dans les premiers jours d'utilisation

Homogénéité Pour vérifier si le gel était homogène, on a réalisé une mesure similaire à un test de teneur en eau. Après être sorti en un bloc des chambres de la cellule, trois morceaux sont prélevés à différentes profondeurs de chaque chambre. Les morceaux sont placés à l'étuve pendant 2 jours à 60 °C. On considère 60 °C au lieu de 105 °C pour éviter de transformer la matrice de l'agar. La "teneur en eau massique" mesurée est comprise entre 216 et 222 %. 216 % pour la partie au contact avec l'échantillon, ceci est probablement du à la solidification inégale et les manipulations de mise en place et retrait de l'échantillon. La figure E.21 montre l'allure de l'agar avant et après le passage à l'étuve.

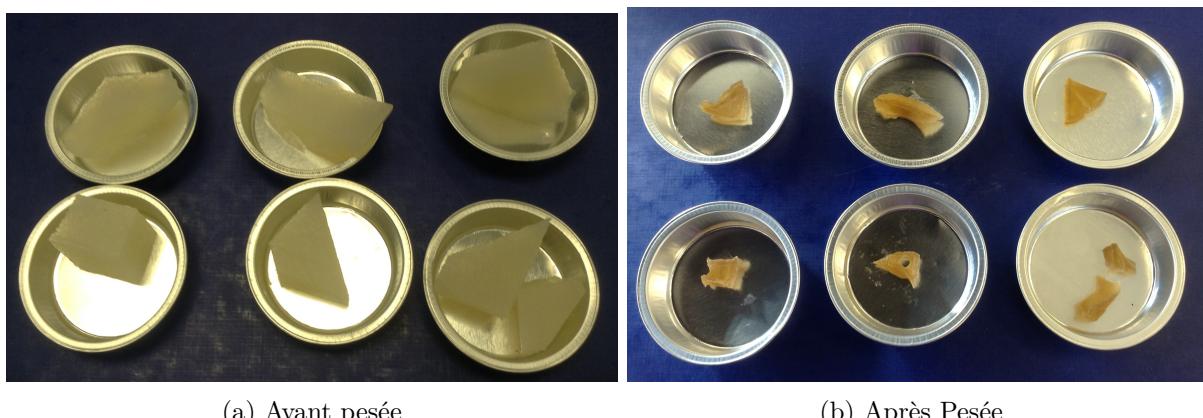
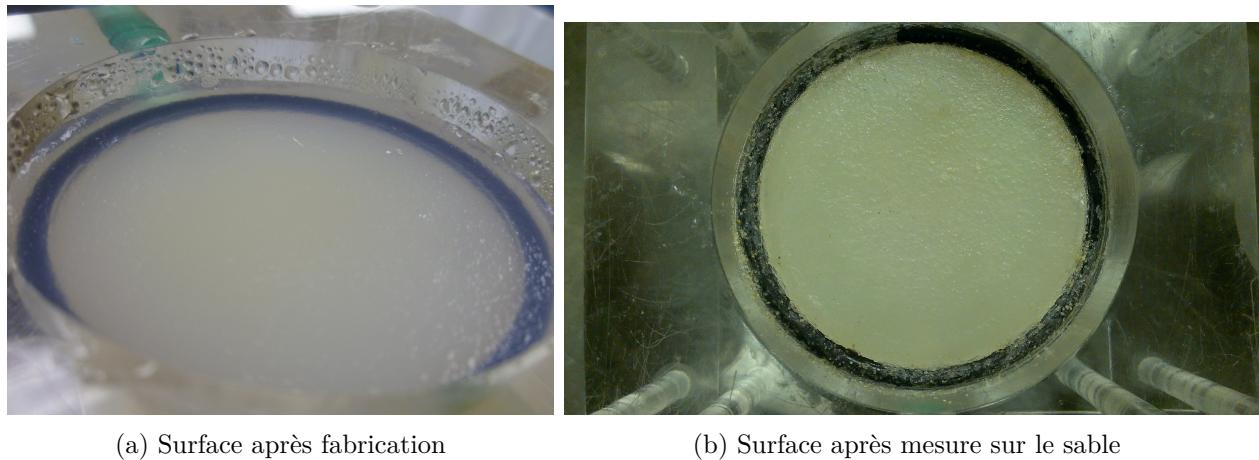


Figure E.21 Comparaison visuelle de l'état de l'agar après passage à l'étude pendant 24 h à 60°C. Le but était d'évaluer l'homogénéité à travers l'évaluation de la teneur en eau massique.

Surface de contact Il faut s'assurer que la surface de contact soit suffisamment lisse et propre. La qualité de la surface est importante pour assurer un bon contact électrique. La figure E.22 montre la surface après fabrication et après mesures sur des échantillons de sable. Des grains restent collés à la surface (malgré l'utilisation d'une membrane).

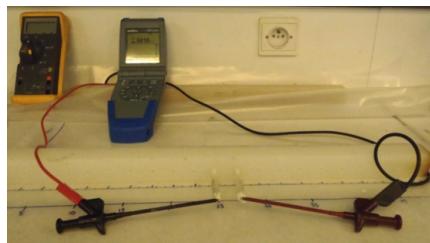


(a) Surface après fabrication

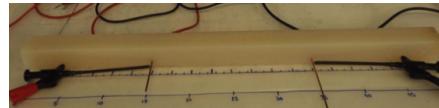
(b) Surface après mesure sur le sable

Figure E.22 Comparaison de l'état de surface de l'agar avant et après la mesure

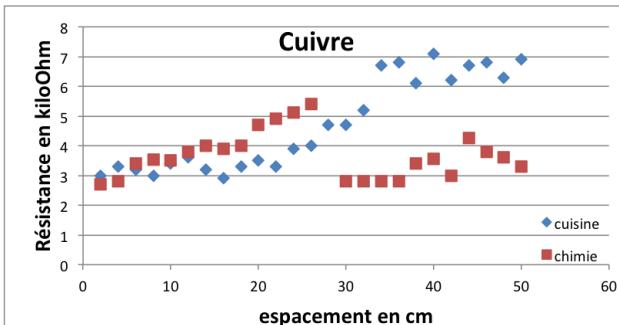
Agar de chimie ou de cuisine On a réalisé quelques tests simples dans l'attente de la fabrication de la cellule : d'une part, on voulait s'assurer que la préparation de gel était "efficace" et d'autre part que l'ensemble électrodes + gel permettait une faible résistance de contact. Un premier test consiste à créer une barre d'agar et à mesurer avec un ohmmètre la résistance entre les électrodes pour des espacements variables. On a réalisé l'expérience avec les électrodes Ag/AgCl et des fils de cuivre sur deux barres d'agar : l'une est faite avec de la poudre d'agar d'épicerie et l'autre est faite avec de la poudre d'agar pour la chimie. Le contact entre l'agar et les fils de cuivre se fait mal et la mesure à l'ohmmètre ne stabilise pas contrairement à celui entre la céramique de l'électrode Ag-AgCl et l'agar. Pour les grands espacements, on semble voir une loi linéaire entre la résistance et l'espacement (Figure E.23). Cette expérience est inspirée de Taylor et Barker (2002). L'agar acheté en épicerie semble avoir les mêmes propriétés que l'agar de chimie.



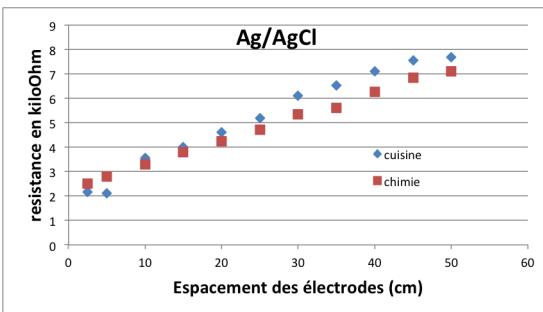
(a) Barre d'agar de chimie



(b) Barre d'agar de cuisine



(c) Mesures de résistance pour différents espacements avec baton de cuivre



(d) Mesures de résistance pour différents espacements avec électrodes Ag/AgCl

Figure E.23 Comparaison rapide de l'agar de cuisine et l'agar de chimie

Les auteurs cités précédemment utilisent une poudre d'agar non-nutritive alors que nous choisissons d'utiliser une poudre nutritive. La présence de nutriments peut éventuellement accélérer le développement de moisissures. La seule surface de gel en contact avec l'extérieur est celle qui vient au contact de l'échantillon. Même en laissant l'agar en extérieur à l'air libre, l'apparition de moisissures survient assez tard (Figure E.24). Cependant, l'évaporation et la contraction de la substance à l'air libre semblent être plus dérangeantes pour conserver un bon état de surface pour le contact électrique. C'est pourquoi la cellule est enveloppée dans un sac plastique doublé entre chaque utilisation.

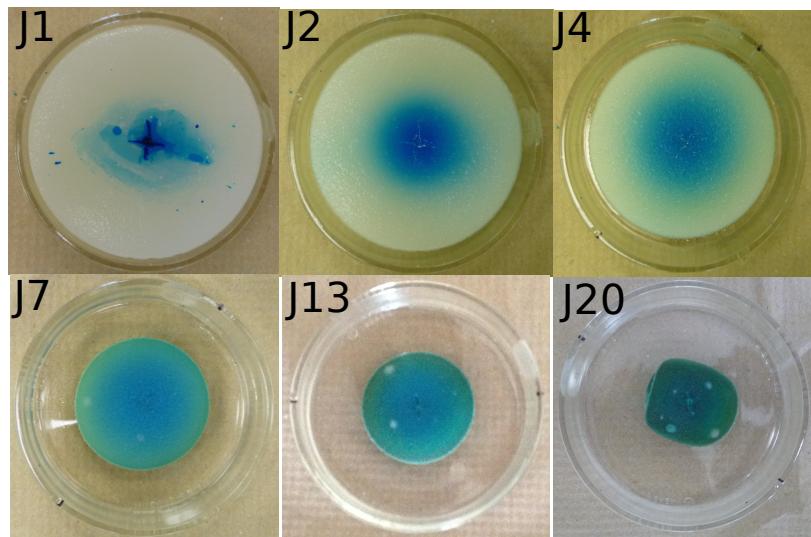


Figure E.24 Évolution d'une coupelle d'agar laissée à l'air libre. Une goutte de colorant a été ajoutée pour illustrer le phénomène de diffusion

E.10.3 Mesures

Pour permettre de comparer les valeurs de nos échantillons, on a besoin que cette substance soit stable électriquement dans nos conditions expérimentales.

Quatre mélanges d'agar à 4% massique de poudre d'agar (4 g/100 mL)², A1 à A4, sont présentés. Pour chacun, on précise la conductivité de l'électrolyte et l'utilisation de l'agar. Dans certains cas, le suivi de l'agar est réalisé en parallèle des mesures sur des échantillons de sable ou de billes de verres. Lorsqu'elles sont disponibles, les valeurs de la conductivité par refroidissement autour de la sonde de conductivité sont fournies. On cherche par là un autre moyen de mesurer la conductivité de l'agar.

A1

Préparation : Mélange avec eau du robinet $\sigma_w \approx 27,7$ mS.

Utilisation : Uniquement mesures sur agar

2. On parle de *force de gel*.

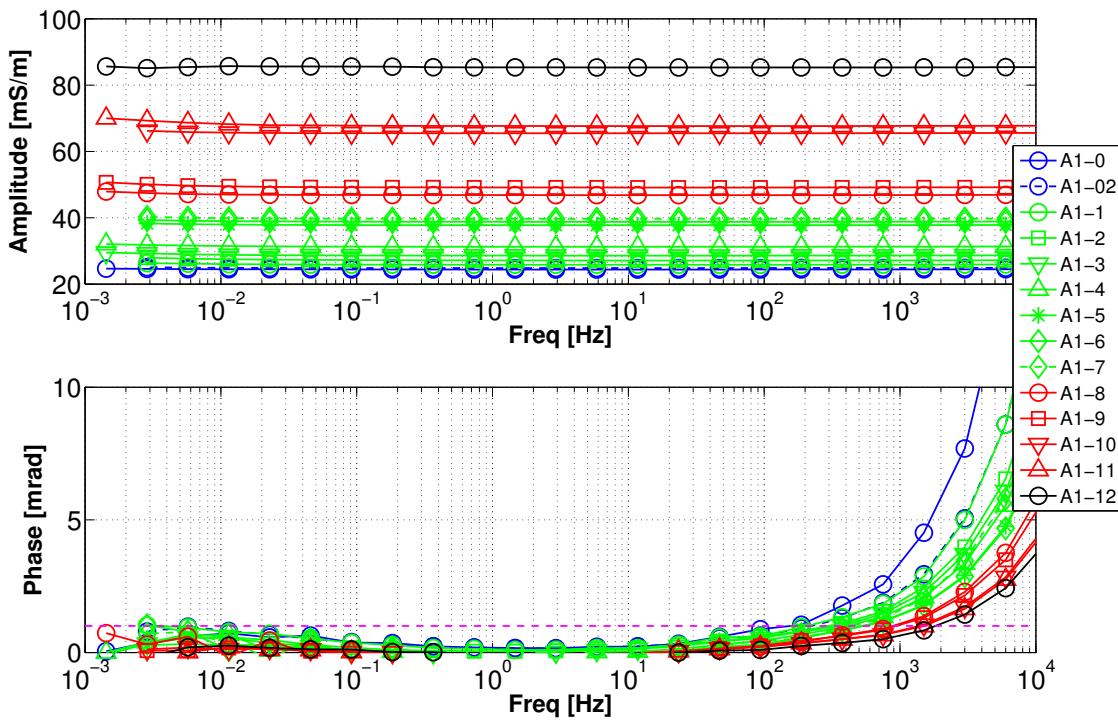


Figure E.25 A1

A2

Préparation : Mélange avec $\sigma_w \approx 17,7$ mS.

Utilisation : Mesures sur billes de verre et sable entre A2-7 et A2-8.

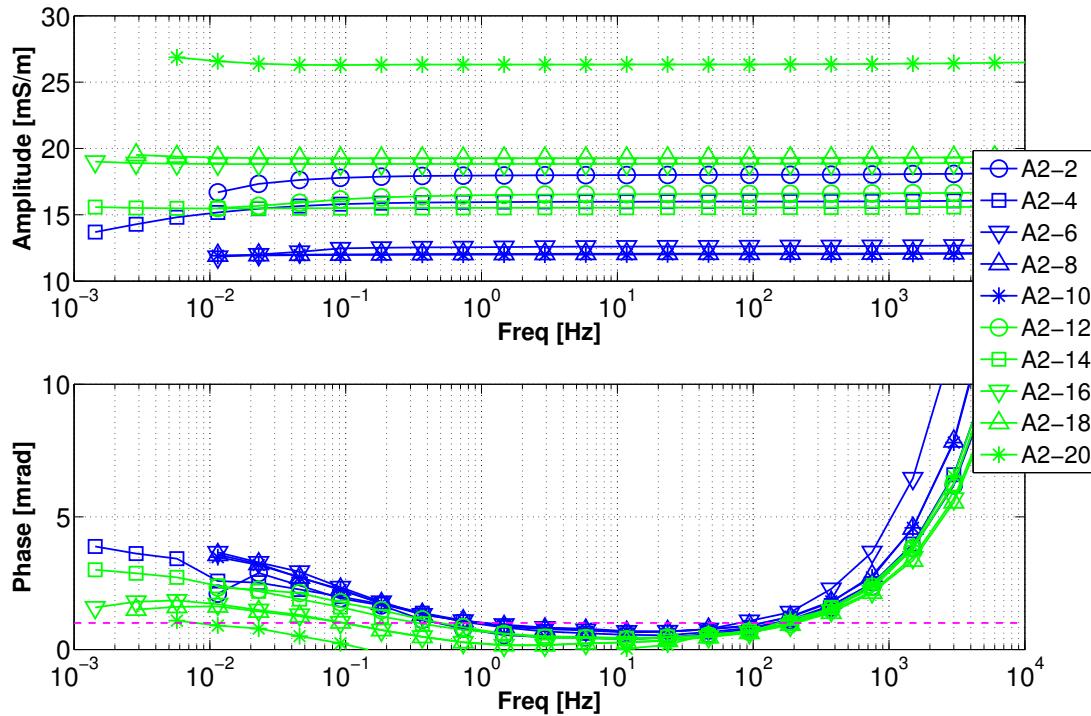


Figure E.26 A2

Tableau E.3 A2 : Suivi de l'évolution de la conductivité et de la température lors du refroidissement du gel autour de la sonde. Préparation : 4 g 100mL agar, $\sigma_w \approx 17,7$ mS/m.

$t_0 + t$ (jours)	0	0,5	1	1,5	2	3
$\sigma(25^\circ\text{C})$ (mS/m)	35,5	35,0	30,8	30,9	31,3	28,9
$\sigma(T)$ (mS/m)	41,3	39,7	28,7	28,7	29,2	26,9
T ($^\circ\text{C}$)	33,7	32,1	21,4	21,3	21,6	20,9

A3

Préparation : Mélange avec eau déionisée $\sigma_w \approx 0,5$ mS.

Utilisation : Uniquement mesures sur agar

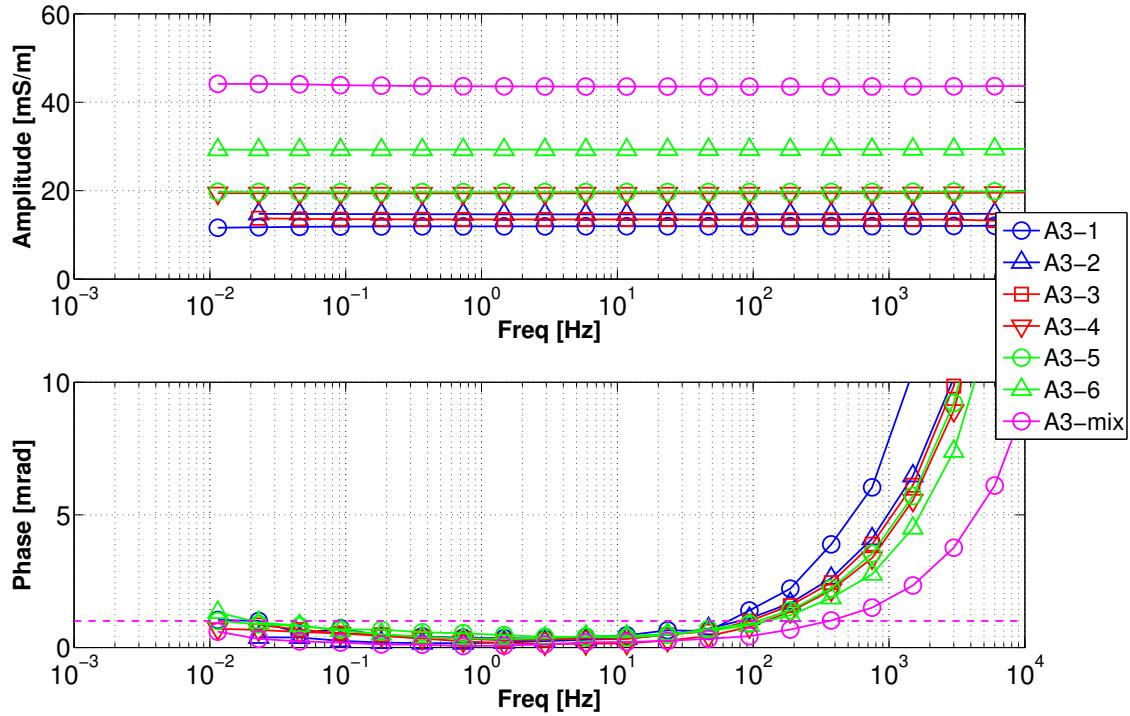


Figure E.27 A3

Tableau E.4 A3 : Suivi de l'évolution de la conductivité et de la température lors du refroidissement du gel autour de la sonde. Préparation : 4 g 100mL agar, eau déionisée $\sigma_w \approx 0,5 \text{ mS/m}$.

$t_0 + t$ (jours)	0	1	2	3	4	5
$\sigma(25^\circ\text{C})$ (mS/m)	15,8	15,0	15,1	14,9	14,4	15,0
$\sigma(T)$ (mS/m)	18,3	13,7	14,1	13,8	13,6	14,2
T (°C)	33,4	20,7	21,6	21,3	22,0	22,1

A4 :

Préparation : Mélange avec eau du robinet $\sigma_w \approx 27,5 \text{ mS}$.

Utilisation : Mesures sur billes de verre et sable entre A2-7 et A2-8.

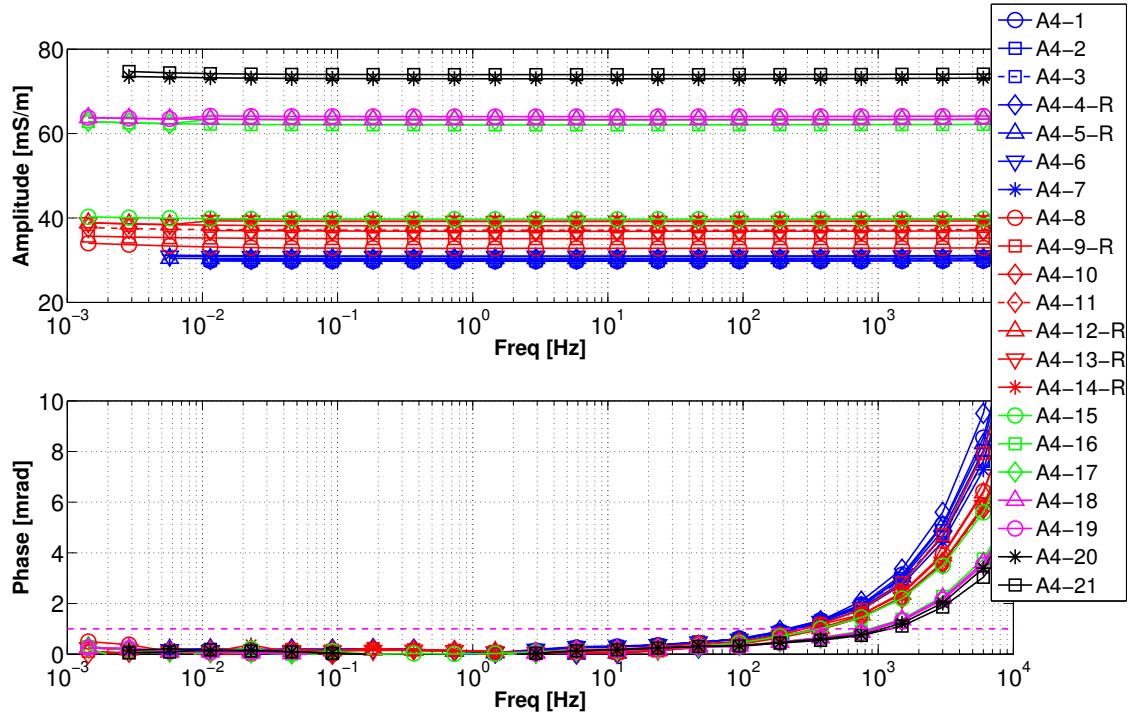


Figure E.28 A4

Tableau E.5 A4 : Suivi de l'évolution de la conductivité et de la température lors du refroidissement du gel autour de la sonde. Préparation : 4 g 100mL agar, $\sigma_w \approx 2,4 \text{ mS/m}$.

$t_0 + t$ (jours)	0	0,5	1	1,5	2	3
$\sigma(25^\circ\text{C})$ (mS/m)	37,4	35,9	34,2	32,2	34,4	30,2
$\sigma(T)$ (mS/m)	28,9	35,5	31,5	31,7	31,7	28,9
T (°C)	27,2	24,3	20,9	21,1	20,8	21,2

E.10.4 Observations

Non-polarisable L'agar est reconnu pour être non-polarisable en basses fréquences. La forte teneur en eau observée précédemment et les mesures confirment cette hypothèse. La phase est généralement inférieure à 1 mrad entre 10^{-2} et 100 Hz. Cette plage de fréquence s'étend de 10^{-3} à 1000 Hz avec le temps. Ceci est sûrement dû à l'augmentation de la conductivité.

Conductivité Que ce soit pour les mesures préliminaires à la sonde ou bien avec la cellule, la conductivité du gel est toujours supérieure à celle de l'électrolyte utilisé, même pour de l'eau déionisée. Pour imager l'évolution de la conductivité, on a reporté l'amplitude de la

conductivité complexe à 1Hz en fonction du temps. Les courbes précédentes montrent que la valeur à cette fréquence est représentative du spectre de conductivité entre 0.01 Hz et 1 kHz (Figure E.29).

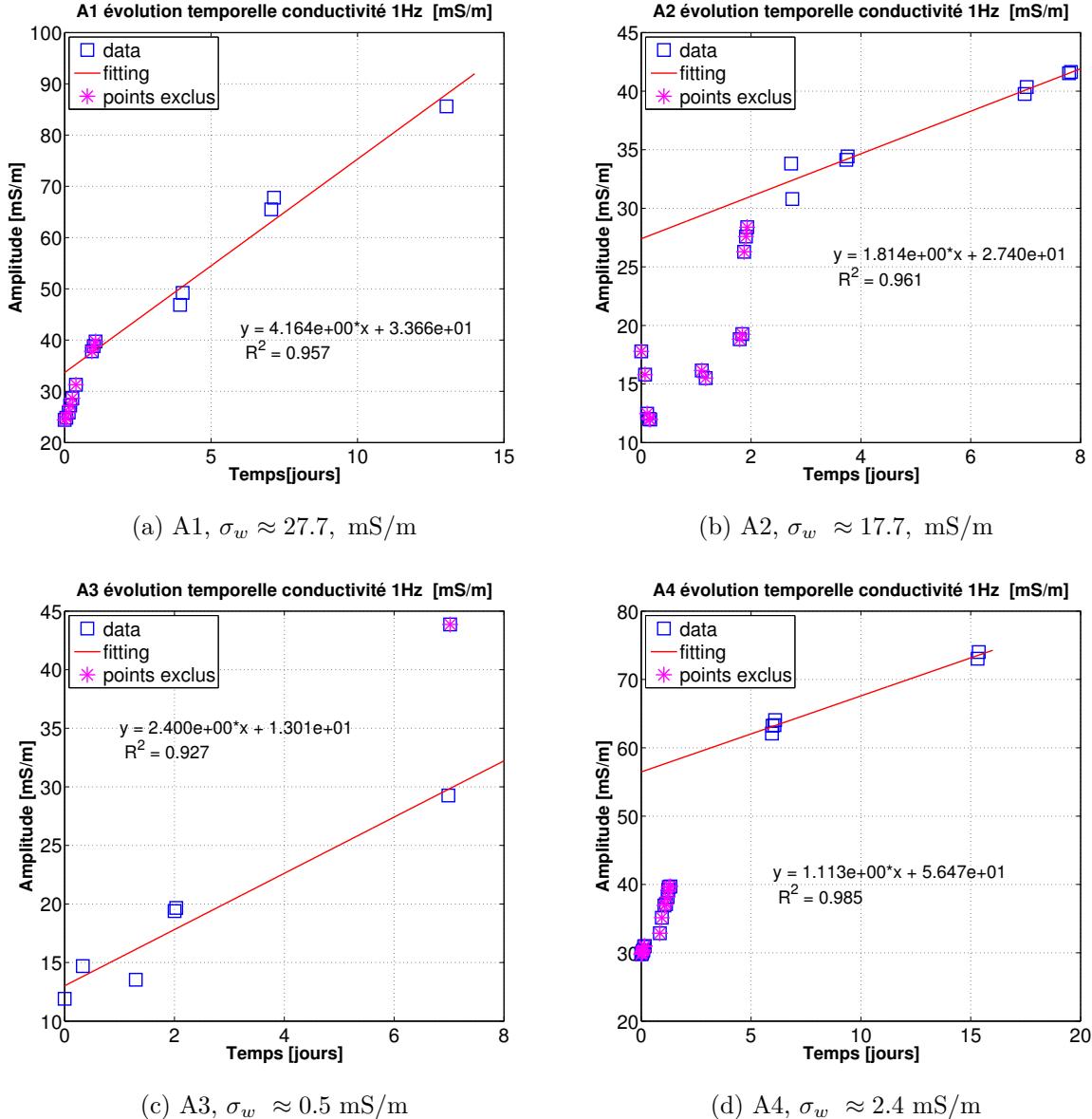


Figure E.29 Évolution temporelle de la conductivité à 1 Hz pour les gels A1 à A4. Tous les mélanges sont à 4% de force de gel.

Les deux mélanges faits avec l'eau du robinet ont une conductivité du même ordre de grandeur, au moins dans les premiers jours.

On constate un changement radical de pente, généralement après 2 jours. Les régressions sont faites sur peu de points, on peut donc douter de leur validité, elles sont là à titre indicatif. Il

faut deux jours au phénomène de ressuage pour disparaître.

E.10.5 Discussion

À première vue, le gel d'agar ne semble pas répondre au besoin de stabilité électrique dans le temps. Cette question n'a jamais été abordée dans la littérature. Mise à part la composition du gel, peu de détails expérimentaux sont fournis par Binley *et al.* (2005); Taylor et Barker (2002); Hördt et Milde (2012).

Il a été proposé que cet effet soit du à un phénomène continu de dissolution de particules colloïdales en suspension (Robert Hortson, USGS, communication personnelle). La conductivité élevée du mélange par rapport à celle de l'électrolyte laisse penser que la matrice d'agar est un terrain privilégié pour la conduction électrique :

- La mobilité ionique augmente : mais compte tenu de la nature de gel, sa mobilité est censée diminuer Scott (2006); Hördt et Milde (2012).
- La densité de charges augmente (largage d'ions dans les pores saturés).
- L'agar possède une forte déficience de valence qui lui confère une conductivité de surface élevée de part sa forte surface spécifique.

E.11 Mélange A6

On a eu l'occasion d'essayer une autre poudre d'agar (agar bactériologique OXOID³). L'expérimentation a eu lieu sur 10 jours. Les caractéristiques du mélange sont :

- 1 mS/m (T=21,3°C) Cet conductivité mesurée : 16,8 mS/m
- 4 g/100 mL de poudre d'agar OXOID (agar bactériologique)

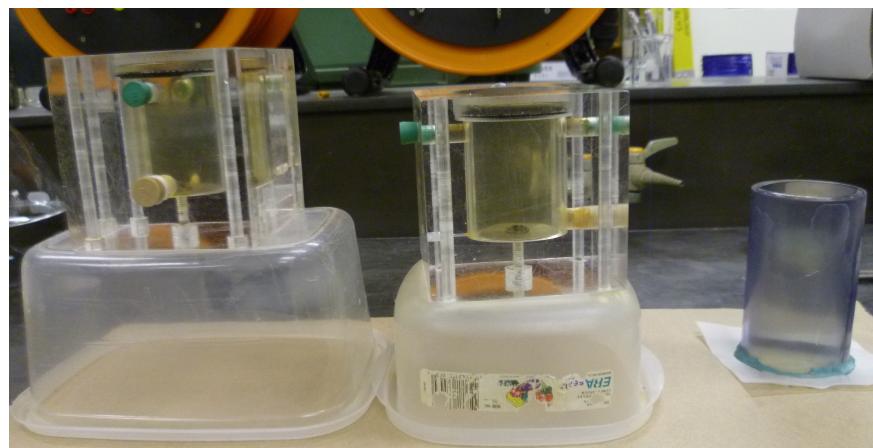
Préparation (Fabrication du gel le 30 déc. 2014) :

- Chauffage du mélange avec agitateur et fermé. Une fois 90-95°C atteint, on arrête le chauffage et on laisse l'agitateur fonctionner avec le bécher ouvert jusqu'à ce que la température soit inférieure à 70 °C.
- On verse le gel dans les différentes parties de la cellule et sur une sonde de conductivité.

3. www.oxoid.com



(a)



(b)

Figure E.30 Gel chaud

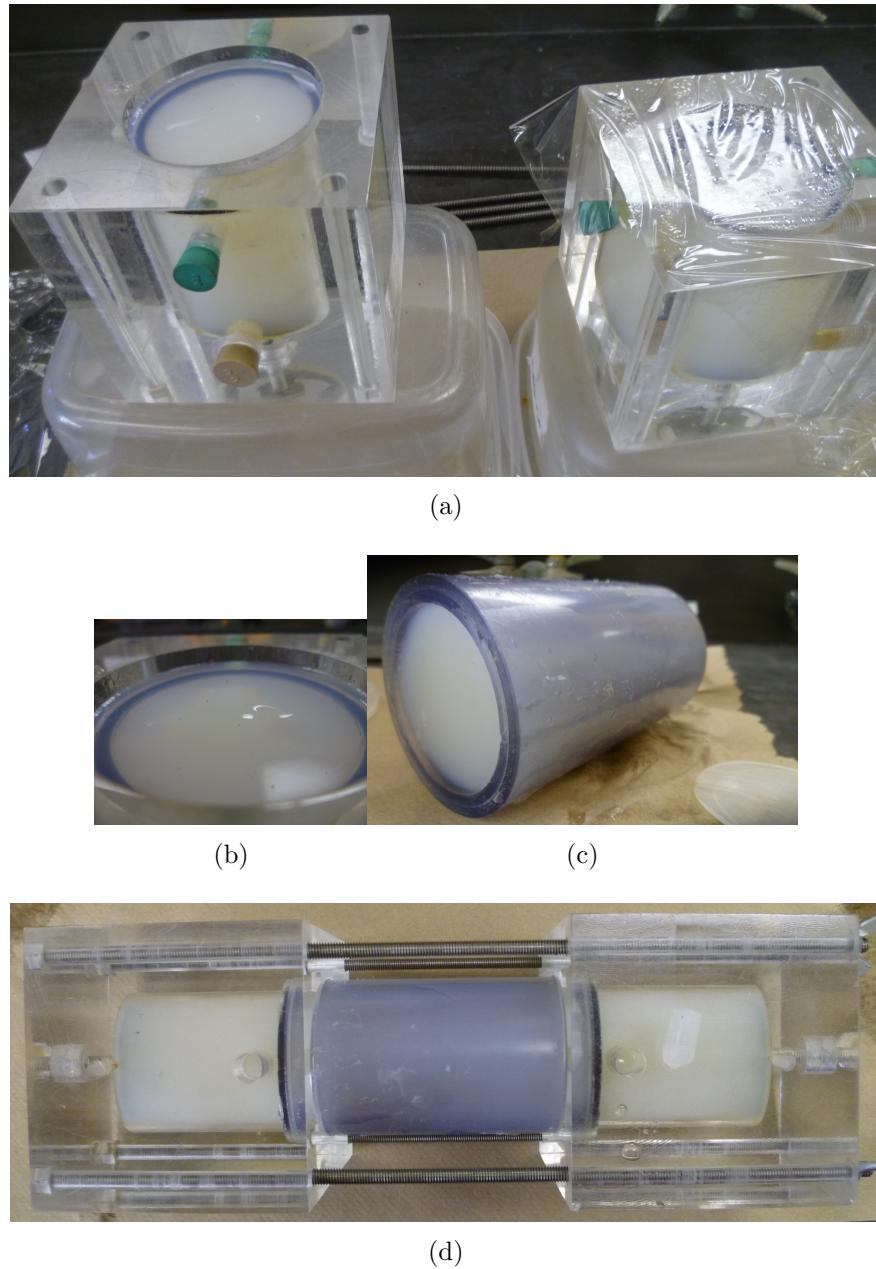


Figure E.31 Gel Refroidi

Remarque : Juste après l'assemblage de la cellule, lors de l'enlèvement d'un bouchon, un bout de gel a été expulsé de la cellule... (Peut-être une pression trop forte sur les vis?)

Tableau E.6 Suivi de la conductivité du gel avec la sonde de conductivité

	T (°C)	EC(25°C) (mS/m)	EC(T) (mS/m)
Jour 1 (31 déc. 14)	21	75.5	67.9
Jour 3 (2 jan 15)	20.8	73.5	67.8
Jour 5 (4 jan 15)	20.2	73.3	67.6
Jour 6 (5 jan 15)	20.5	73.5	67.2

Entre les manipulations, la cellule est conservée dans un sac plastique doublé, à température pièce. La cellule est pesée entre les différentes manipulations. À la fin de la série de mesures, la cellule est vidée et démantelée. On évalue les différentes masses : la cellule sans l'agar pèse 2360,6 g. Comme la masse de la cellule est supposée constante, on évalue la variation relative d'un jour à l'autre de la masse d'agar. Cette variation n'est jamais supérieure à 1%. Sur 10 jours de mesure, la variation relative totale est de 1,2 %.

La « perte majeure » de masse est plus importante dans les premiers jours. Elle est sûrement due au ressuage.

Tableau E.7 Pesée de la cellule. La cellule est pesée entre les différentes manipulations

Date	Avant mesure	Après mesure	Poids estimé de l'agar	variation relative
Jour 1 (31 déc. 14)		2871,98 g	511.4 g	
Jour 3 (2 jan 15)	2871,3 g	2870,8 g	510.2 g	-0.23%
Jour 5 (4 jan 15)	2870,4 g	2869,8 g	509.2 g	-0.19%
Jour 6 (5 jan 15)	2869,5 g	2868,1 g	507.5 g	-0.33%
Jour 7 (6 jan 15)	2868 g	2867,2 g	506.6 g	-0.18%
Jour 8 (7 jan 15)	2866.9	2866.4	505.8 g	-0.16%
Jour 9 (8 jan 15)	2866.4	2866.1	505.5 g	-0.06%
Jour 10 (9 jan 15)	2866	2865.8	505.2 g	-0.06%

Mesures

On a réalisé des mesures avec des électrodes GE (fabriquées deux semaines plus tôt), et avec des électrodes DE. La différence de potentiel des électrodes GE est inférieure à 1 mV avant et après les mesures. Les électrodes sèches sont enfoncées d'environ 2 cm dans l'agar dans le corps de la cellule (donc sur le passage du courant). On s'attend à ce que le contact avec le gel soit faible.

La liste des mesures prises sont dans le tableau E.8. Les noms des courbes se lisent de la façon suivante :

Electrode-Jour-numéro de la mesure

Electrode = DE ou GE

Jour = D# avec # le jour de mesure ;

Numéro de à la mesure : de 1 à 26 (26 mesures sur la durée total du suivi)

Dans certaines situations, les électrodes ont été positionnées de l'autre côté de la cellule ou inversées. On discute de ces situations dans l'observation de la répétabilité au sein d'une même journée.

E.11.1 Résultats

Suivi dans le temps

On a pris seulement 6 mesures avec les électrodes sèches dont une mesure de répétabilité le 8ème jour. On observe une bonne répétabilité de cette mesure. D'une façon générale, la phase et la partie imaginaire montrent de très bons comportements.

D'une façon générale, la conductivité augmente au cours des 10 jours. Cependant, la tendance n'est pas très claire entre les mesures des jours 6 à 9.

Tableau E.8 Liste des mesures sur A6

Date	Description	noms sur les graphiques
Jour 1 (31 déc 14)	GE -> 1 mesure de 20 kHz à 1,43 mHz DE -> 1 mesure de 20 kHz à 1,43 mHz	DE-D1-1 GE-D1-2
Jour 3 (2 jan 15)	GE -> 1 mesure de 20 kHz à 1,43 mHz GE -> 1 mesure de 20 kHz à 5 mHz	GE-D3-3 GE-D3-4
Jour 5 (4 jan 15)	GE -> 1 mesure de 20 kHz à 1,43 mHz DE -> 1 mesure de 20 kHz à 2 mHz	GE-D5-5 DE-D5-6
Jour 6 (5 jan 15)	GE -> 2 mesures de 20 kHz à 1,43 mHz DE -> 1 mesure de 20 kHz à 1,43 mHz	GE-D6-7 GE-D6-8 DE-D6-9
Jour 7 (6 jan 15)	GE -> 3 mesures de 20 kHz à 1,43 mHz	GE-D7-10 GE-D7-11 GE-D7-12
Jour 8 (7 jan 15)	GE -> 3 mesures de 20 kHz à 1,43 mHz DE -> 2 mesures de 20 kHz à 1,43 mHz	GE-D8-13 GE-D8-14 DE-D8-15 DE-D8-16 GE-D8-17
Jour 9 (8 jan 15)	GE -> 3 mesures de 20 kHz à 1,43 mHz DE -> 1 mesure de 20 kHz à 1,43 mHz	GE-D9-18 GE-D9-19 GE-D9-20 GE-D9-21 GE-D9-22 DE-D9-23
Jour 10 (9 jan 15)	GE -> 3 mesures de 20 kHz à 1,43 mHz	GE-D10-24 GE-D10-25 GE-D10-26

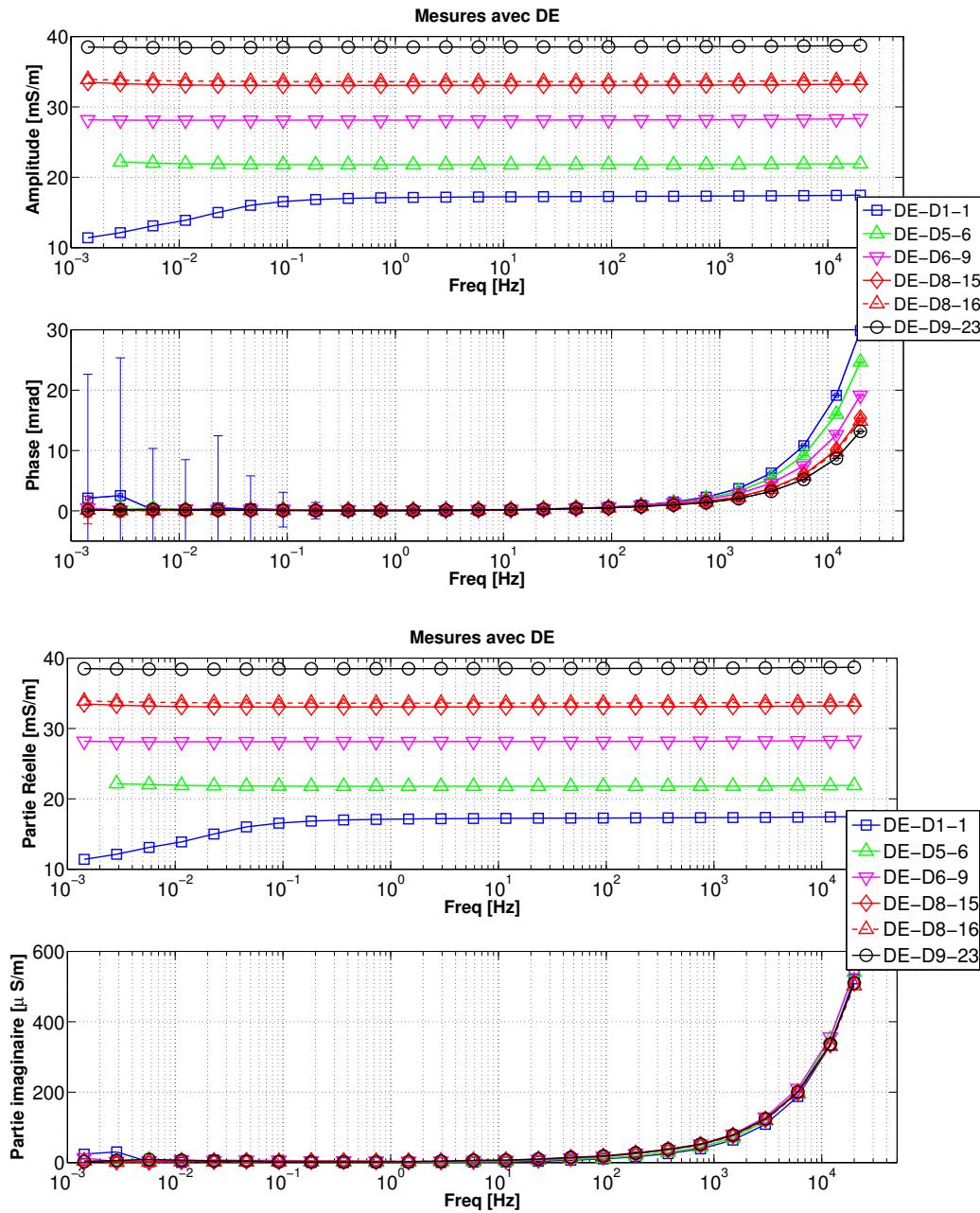


Figure E.32 Suivi avec DE

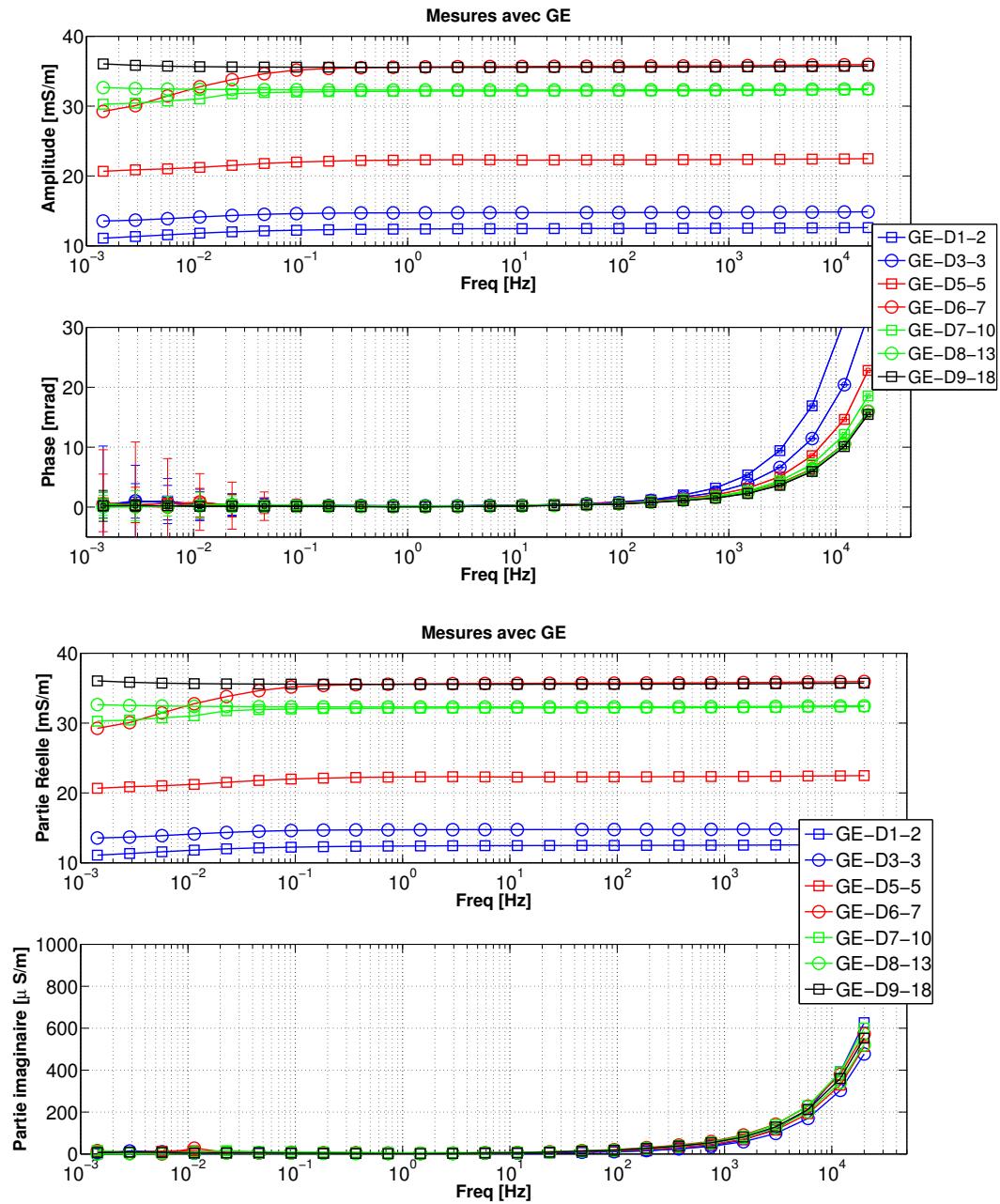


Figure E.33 Suivi avec GE

Mesures de répétabilité

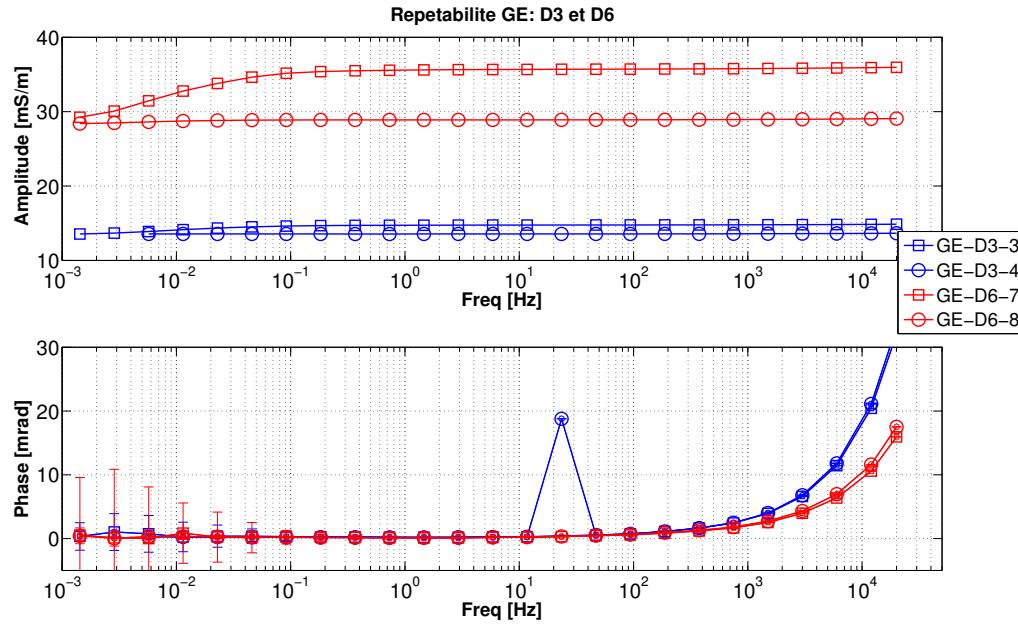


Figure E.34 A6. Répétabilité GE : Jour 3 et Jour 6 . Le troisième jour, la tendance est bizarre car la mesure montre une légère décroissance de la conductivité. On observe une bonne répétabilité de la mesure. On note que la seconde mesure de D3 (GE-D3-4) n'est réalisée que jusqu'à 5 mHz. Les deux mesures du 6ème jour montrent une nette différence (5 mS/m). La conductivité est plus faible la seconde fois.

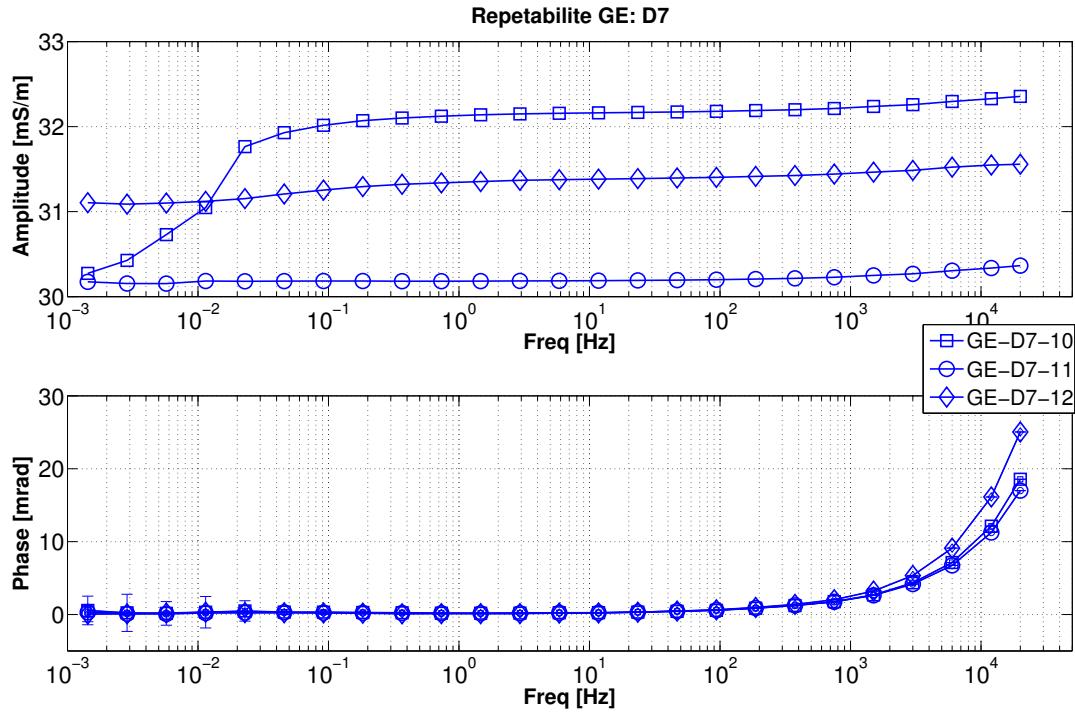


Figure E.35 A6. Répétabilité GE : Jour 7. Les mesures 10 et 11 ont été faites du côté opposé de la cellule. Comme la moyenne des deux mesures fournie une valeurs correspondante à la mesure 12, on déduit que l'agar est plutôt homogène dans la cellule. Cependant la mesure 10 est aussi plus élevée en conductivité que la mesure 11. Ce qui paraît étrange. La conductivité de l'agar a été observée comme augmentant avec le temps et comme les électrodes sont censées contaminer au moins légèrement le milieu. On n'explique pas cette baisse.

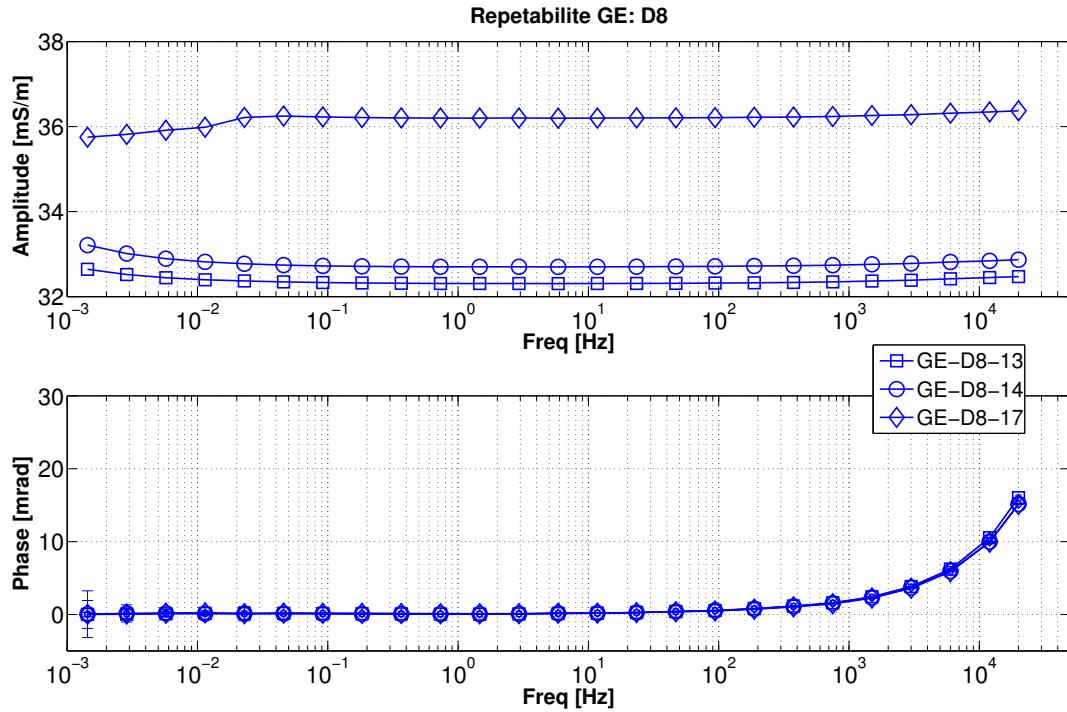


Figure E.36 A6. Répétabilité GE : Jour 8. Alors que les mesures 13 et 14 ont été prises en début de journée (entre 8 am et 12 pm), la mesure 17 a été prise en fin de journée. Les mesures 15 et 16 sont des mesures avec électrodes sèches et n'apparaissent pas sur la figure. Les électrodes sèches ne sont pas censées contaminer le milieu. On n'exclut pas l'éventualité qu'on ait pu oublier de rincer les électrodes gel à l'eau déionisée avant de les remettre en place sur la cellule.

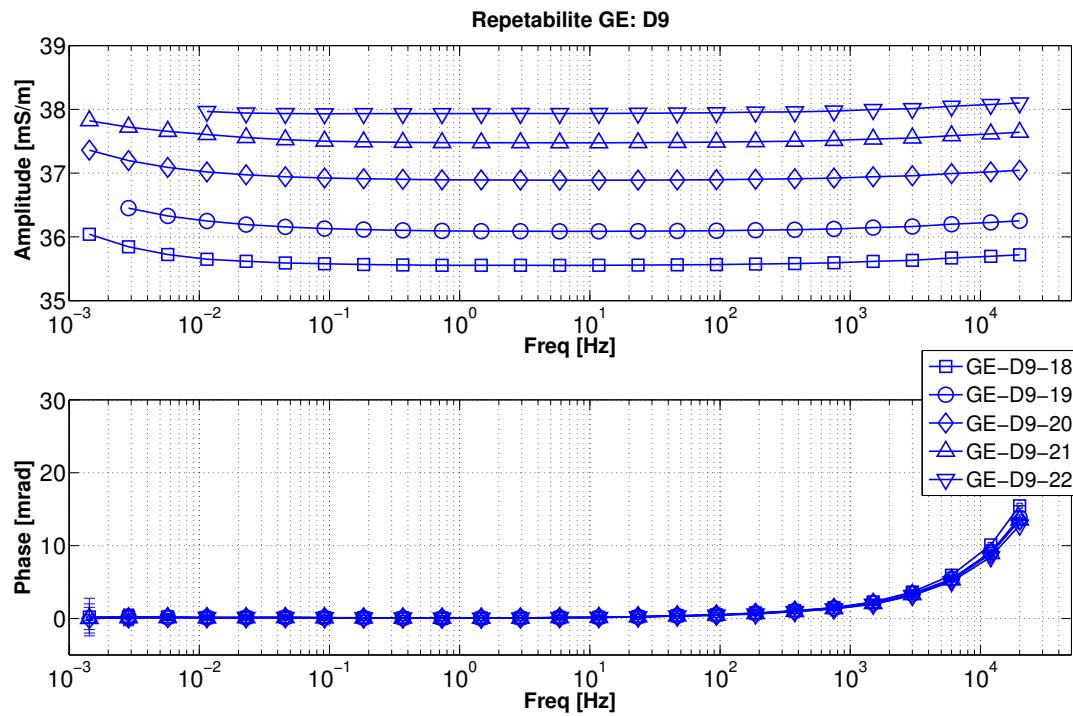


Figure E.37 Répétabilité GE : Jour 9. Au cours de la journée de mesure, la conductivité mesurée augmente de 2,5 mS/m. Pour la mesure 21, on a inversé les bornes + et - pour l'injection de courant et pour la mesure 22, on a inversé les électrodes de potentiel. On remarque que cela ne fait pas de différence sur la phase

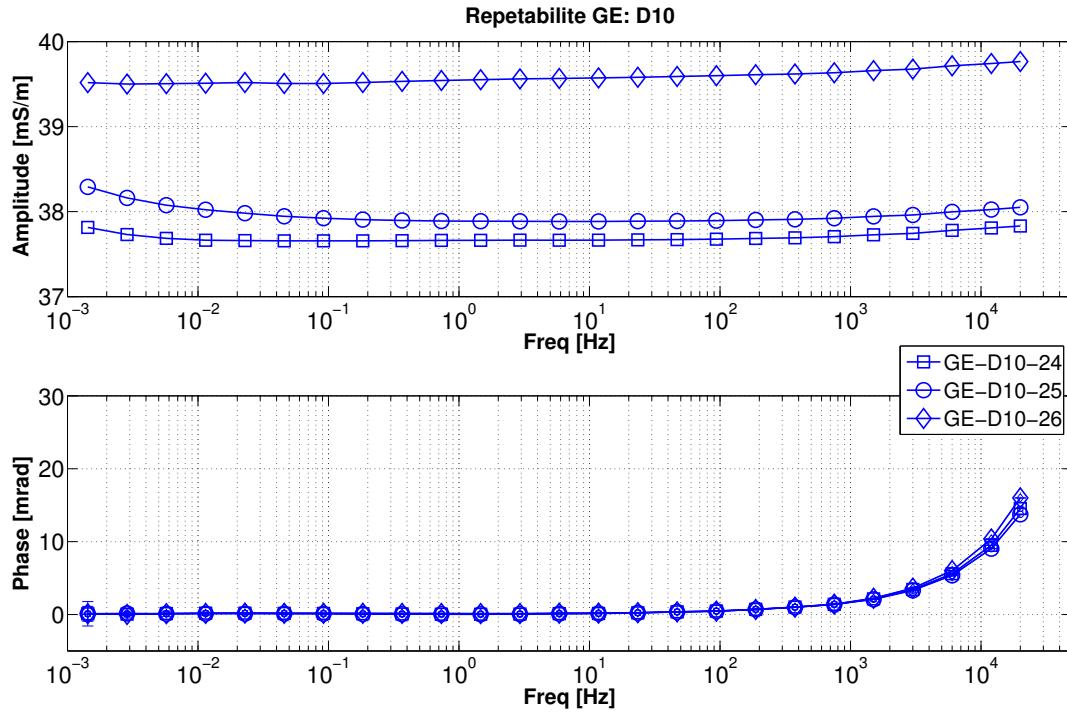


Figure E.38 Répétabilité GE : Jour 10. Le dernier jour, deux mesures ont été réalisées du côté normal de la cellule (24 et 25) et la dernière a été réalisée du côté opposé. La conductivité est différente de 1 mS/m entre les deux côtés. L'agar semble évoluer de façon similaire des deux côtés de la cellule.

E.11.2 Observations

L'augmentation de la conductivité du gel d'agar n'est pas propre au gel d'épicerie. Les valeurs de conductivité de A6 sont similaires à celles des mélanges réalisés avec de l'agar d'épicerie (de 10 mS/m à 40 mS/m en 8 jours pour A2). On n'exclut pas la possibilité que les électrodes contaminent le gel. On sait que sur un électrolyte la contamination ionique par les électrodes se ressent par une augmentation de la conductivité d'environ 5 mS/m pour 1h40 de mesure. On s'attend à une diffusion plus faible de gel à gel. Donc une plus faible contamination.

La pesée de la cellule montre des faibles variations de masse qui peuvent être expliquées par une légère perte d'eau.

Les valeurs de conductivité sont très différentes entre la sonde et la mesure PPS. Peut-être que la matrice de l'agar forme un pont particulièrement conducteur quand il a solidifié autour des électrodes. De plus dans l'éprouvette, le ressuage est peu présent et la surface à l'air est limitée ce qui permet au gel de conserver une forte humidité par rapport à la cellule de mesure

PPS et donc un excellent contact.

E.12 Évaluation du comportement électrique de l'agar en température par les sondes de conductivité

À partir de la lecture de la conductivité sur deux sondes différentes, on évalue le comportement électrique de l'agar en température.

E.12.1 Préliminaires

On compare les sondes de conductivité. Trois sondes sont disponibles. Deux ont été calibrées récemment. On compare leurs résultats sur de l'eau du robinet et de l'eau déionisée.

Tableau E.9 Test des sondes sur eau déionisée

Sonde	T(°C)	EC(25) (µS/cm)	EC(25)(µS/cm)
Rouge	21,7	2,9	2,8
Bleue	21,7	2,6	2,5
Jaune	21,7	2,7	2,6

Tableau E.10 Test des sondes sur eau du robinet

Sonde	T(°C)	EC(25) (µS/cm)	EC(25)(µS/cm)
Rouge	21,8	308,6	289,7
Bleue	21,7	307,7	288,3
Jaune	21,7	302,6	283,3

On estime que les sondes sont similaires à $\pm 0,1$ °C en température et à $\pm 0,5$ mS/m en conductivité. On choisit la bleue et la jaune (étalonnées récemment).

E.13 Protocole

- Mesurer la conductivité du fluide.
- Faire le mélange d'agar.
- Dans le même bêcher, positionner les sondes puis verser l'agar liquide.
- Phase 1 : Faire le suivi de la conductivité dans le temps jusqu'à refroidissement à température ambiante.
- Phase 2 : Faire chauffer le mélange puis faire le suivi jusqu'à 50 °C puis redescendre à température ambiante.

E.13.1 Préparation

- Faire monter le mélange à 90-95 °C
- Laisser refroidir à ≈ 70 °C avant de verser sur les sondes (Figure E.39). La notice des sondes spécifie que leur limite haute de température est 70 °C. On agite légèrement les sondes pour faire disparaître les bulles visibles.
- commencer la mesure de la phase 1.

Le suivi commence alors que le gel a encore une apparence fluide et semi-opaque. Une fois refroidi, il est d'apparence blanchâtre et opaque (Figure E.40). Un film de cellophane est apposé pour éviter la perte d'humidité. L'opération est réalisée sur trois mélanges décrits au tableau E.11.

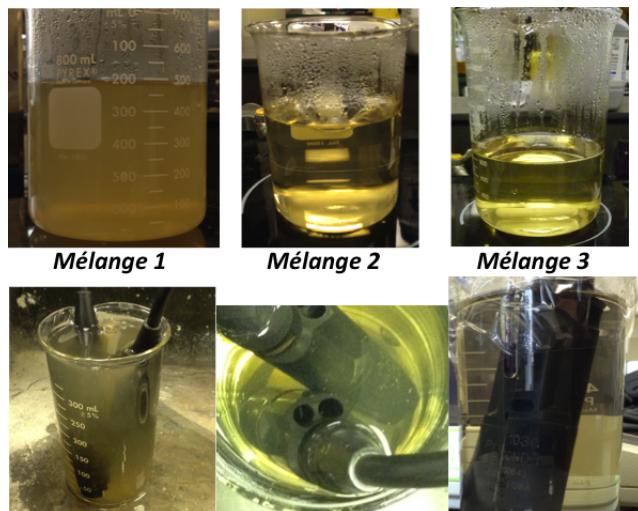


Figure E.39 Préparation des mélanges (en haut) et coulage dans les sondes (en bas)



Figure E.40 Refroidissement sous plusieurs angles.

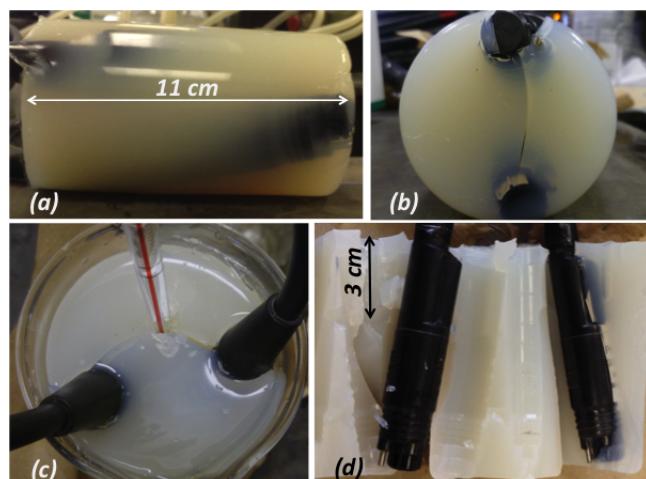


Figure E.41 Refroidissement, caractéristiques visuelles.

Tableau E.11 Description des mélanges réalisées. Tous les mélanges sont à 4g/100mL. épicerie désigne l'agar d'épicerie, OXOID est un agar bactériologique (www.oxoid.com)

mélange	electrolyte	agar
M1	eau deionisée 0.1 mS/m	épicerie
M2	eau deionisée 0.1 mS/m	OXOID
M3	KCl 18 mS/m	OXOID

E.13.2 Résultats

Avec les sondes, on mesure la température, la conductivité mesurée et la conductivité spécifique ramenée à 25 °C. Généralement, cette correction se fait automatiquement par la sonde considérant :

$$EC(25) = \frac{EC(T)}{1 + \alpha(T - 25)}$$

Avec

- EC(25) : conductivité spécifique ramenée à 25°C ;
- EC(T) : conductivité mesurée à la température T ;
- α : une constante propre au fluide qui caractérise la variation avec la température.

Généralement, pour une solution électrolytique, α est pris égal à 0.02-0.023 pour des températures supérieures à 20°C. Il a été trouvé moins élevé pour des températures plus faibles (Zisser *et al.*, 2010a).

Comme le capteur de température est localisé au bout de la sonde, et donc proche de la plaque chauffante, on utilise la mesure du thermomètre extérieur, placé à la hauteur de la cellule de conductimétrie dans le gel, pour obtenir EC(25).

Les trois mélanges montrent les mêmes variations pour les deux phases de mesure.

Phase 1 Les valeurs affichées par les sondes sont relevées à chaque minute pendant les 15 premières minutes puis toutes les 5 minutes jusqu'à la 40ème minute. Enfin, un relevé aux 10 minutes jusqu'à la 240ème minute (4 h d'observation), 4 relevés aux 15 minutes puis 2 aux 30 minutes ont permis de certifier que le gel a fini la phase de refroidissement en ≈ 5 h.

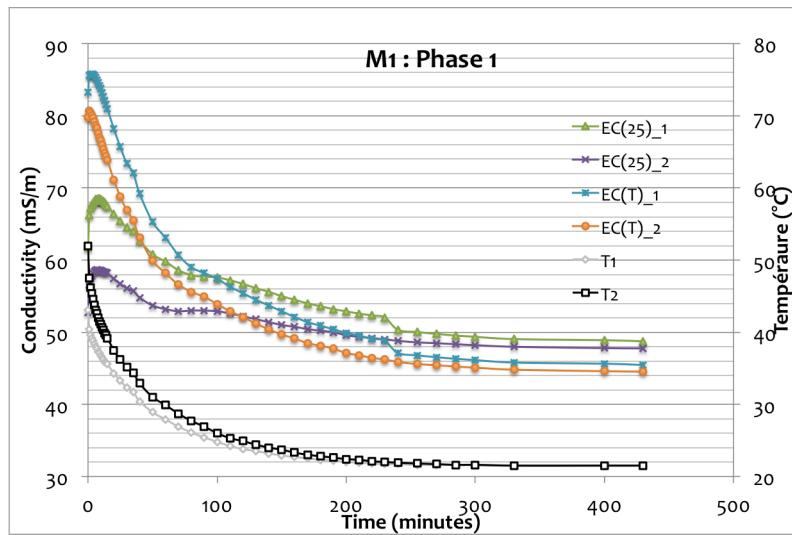


Figure E.42 Phase 1 : M1

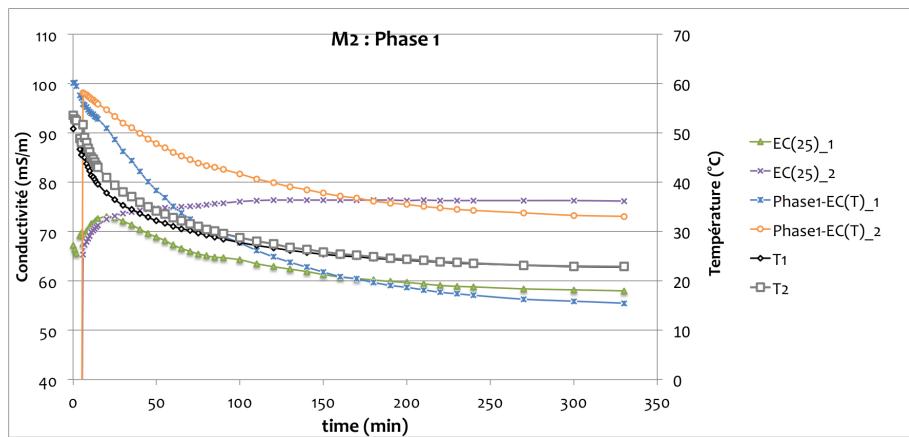


Figure E.43 Phase 1 : M2

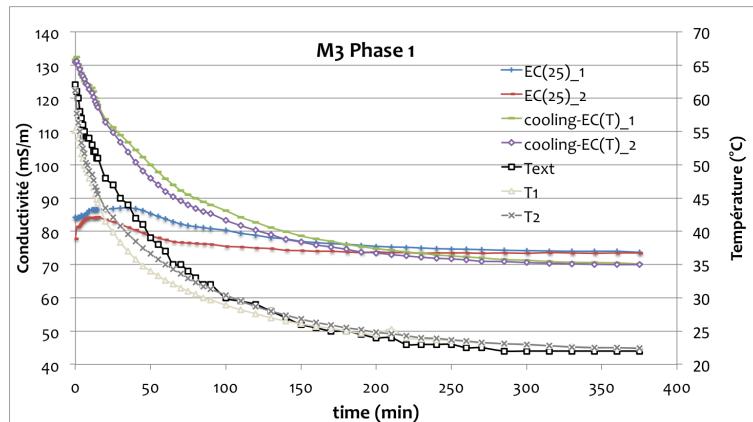


Figure E.44 Phase 1 : M3

Phase 2 Le comportement semble réversible. Pour le mélange 2, des fissures sont apparues près de la sonde 2 lors de la phase de chauffage.

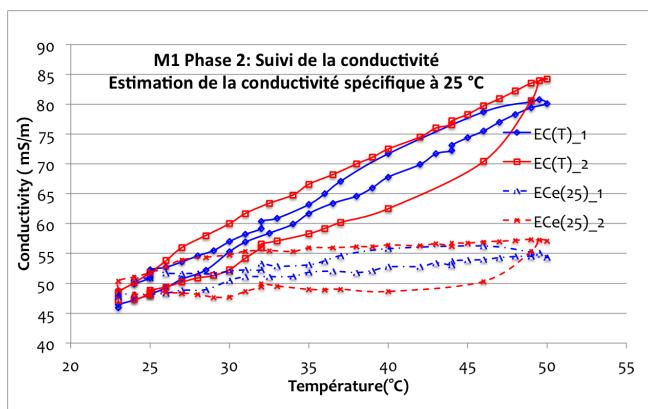


Figure E.45 Phase 2 : M1.

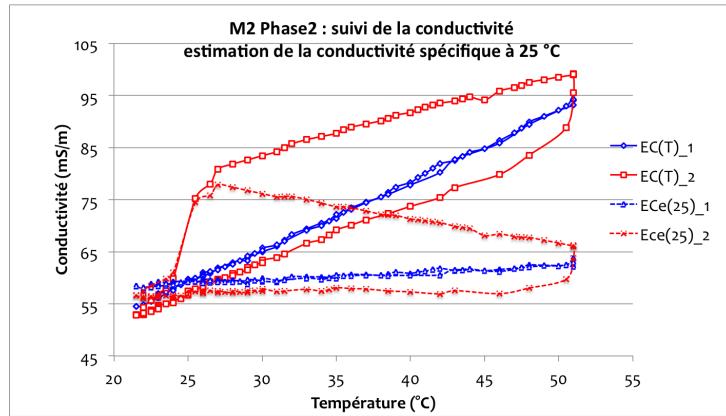


Figure E.46 Phase 2 : M2. Lors du déplacement du bécher avec les sondes vers la plaque chauffante, de légères fissures sont apparues autour de la sonde 2.

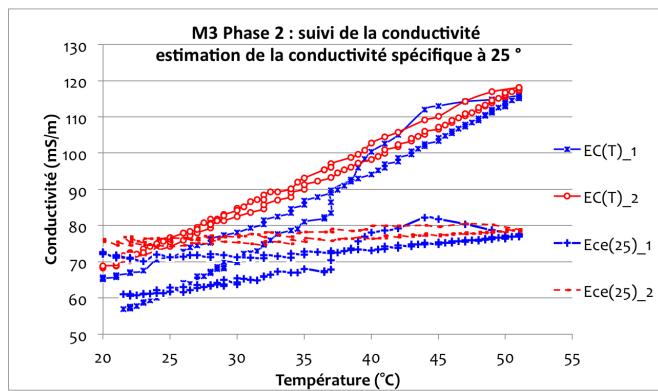


Figure E.47 Phase 2 : M3.

E.13.3 Synthèse des mesures sur sondes

On a réalisé le suivi de la conductivité du gel suite à sa fabrication, dans la phase de refroidissement. Le gel met environ 5h à atteindre la température de la pièce une fois versé. Le lendemain, le gel est réchauffé au bain marie jusqu'à la température de 50°C puis il est refroidi en plaçant le bécher dans de l'eau. La conductivité spécifique à 25°C obtenue est relativement constante, ce qui valide l'utilisation d'un modèle de conductivité variant linéairement avec la température. Un léger phénomène d'hystéresis est cependant observable, peut-être du à une inertie thermique du milieu ou à l'instrumentation. Une fois solidifié, le gel d'agar semble avoir un comportement électrique réversible sous l'action du chauffage et du refroidissement dans la plage de température 20-25 °C. Les valeurs de conductivité mesurées sont clairement plus élevées que la celles de l'électrolyte utilisé. Cependant, ces valeurs doivent être vues qualitativement. Dans la dernière expérimentation de la thèse (Chapitre 5 et Annexe H), le coefficient α a été évalué à 0.02 grâce à des mesures PPS. Cette valeur est obtenue sur

seulement deux mesures entre 18°C et 20 °C. Néanmoins, on peut suggérer que le comportement en température du gel pour des plages de températures "ambiantes" est identique à l'électrolyte contenu dans la membrane. Cette hypothèse paraît raisonnable puisque le gel est majoritairement composé d'eau.

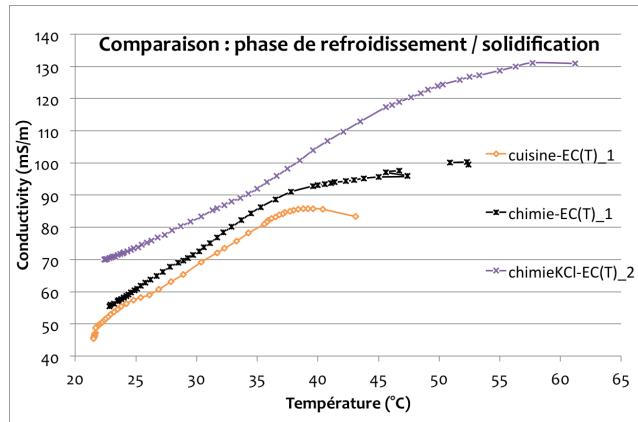


Figure E.48 Synthèse des mesures Phase 1

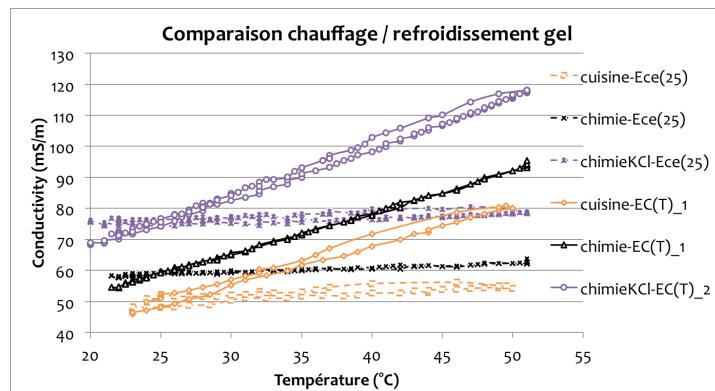


Figure E.49 Synthèse des mesures Phase 2

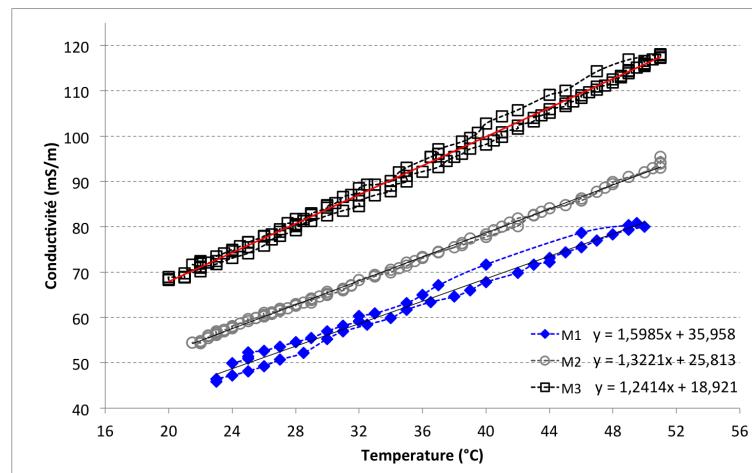


Figure E.50 Regression linéaire pour les trois mélanges. Le coefficient de pente semble diminuer avec l'augmentation de la conductivité du gel.

ANNEXE F PREMIERES MESURES SUR ECHANTILLONS

Pour des raisons de clarté, on n'expose pas les mesures réalisées sur échantillons lors de la première phase expérimentale à l'École Polytechnique de Montréal dans le corps du mémoire. Nous n'avons pas mis en évidence d'informations phénoménologiques lors de cette première phase d'essai mais principalement des observations sur la qualité du montage et ses défauts. Les principaux résultats sur échantillons obtenus sont montrés dans l'article sur l'agar. Dans la présente annexe, on expose les données enregistrées à la fois en amplitude-phase et en partie réelle-partie imaginaire. Les mesures sont faites avec le SIP-Fuchs III comme décrites dans le chapitre 4. Les électrodes utilisées sont de type GE uniquement. Le matériau est compacté selon la procédure manuelle décrite dans la section 4.6.1.

F.1 Echantillons

Le tableau F.1 résume les caractéristiques des différentes éprouvettes. Le tableau F.2 reporte les mesures obtenues avant et après l'essai, et enfin le tableau F.3 propose les estimations de la porosité et de la teneur en eau. Le tableau F.3 fournit les valeurs déduites de densité sèche, porosité et saturation.

Mise à part pour les échantillons faiblement saturés, les différences entre les estimations de ϕ et s_w avant et après sont généralement de 1%, sauf pour l'échantillon W4-S3, qui est resté deux semaines dans le porte-échantillon. Par la suite, on considérera la teneur en eau après essai.

Tableau F.1 Tableau des caractéristiques des éprouvettes mises en place. On ne peut pas fournir le coefficient d'uniformité des billes de verre, la seule information disponible étant l'intervalle de tamis auquel elles correspondent. L'eau utilisée est principalement de l'eau du robinet. Le mélange d'agar utilisé est différent selon les mesures.

NOMS	materiel	d_0 (μm)	C_u	w visé (%)	eau	agar	chronologie
A1-GB1	billles verre	53-75	non disponible	1	deionisée	A3	2-Apr-14
A1-GB2	billles verre	53-106	non disponible	1	robinet	A3	2-Apr-14
W3-S1	sable de 300 silice de temisca (SST)		1.67	3	robinet	A3	3-Apr-14
A2-GB1	billles verre	53-75	non disponible	1	robinet	A4	19-Apr-14
A2-GB2	billles verre	53-106	non disponible	2	robinet	A4	19-Apr-14
W4-S1	SST	300	1.67	3	robinet	A4	20-Apr-14
W4-S2	SST	300	1.67	4	robinet	A4	3-May-14
W4-S3	SST	300	1.67	4	robinet	A5	du 1 juin 2014 au 13 juin 2014
W8-S1	SST	300	1.67	8	robinet	A5	du 13 juin 2014 au 15 juin 2014
W8-S2	SST	300	1.67	8	robinet	A5	16-Jun-14
W4-S4	SST	300	1.67	4	robinet	A5	17-Jun-14
W8-S3	SST	300	1.67	8	robinet	A5	18-Jun-14
W4-S5	SST	300	1.67	4	robinet	A5	19-Jun-14
W8-S4	SST	300	1.67	8	robinet	A5	20-Jun-14
W4-S6	SST	300	1.67	4	robinet	A5	21-Jun-14
W8-S5	SST	300	1.67	8	robinet	A5	22-24 juin 2014
W8-S6	SST	300	1.67	8	robinet	A5	26-Jun-14

Tableau F.2 Mesures de teneur en eau massique avant et après mesure ainsi que des masses mises en place. Les moules utilisés correspondent aux volumes suivants : M1= 213.17 cm³, M2= 209.98 cm³, M3= 211.95 cm³. Les dimensions du moule sont obtenues avec un pied à coulisse, précis au centième de millimètre et moyennées sur 10 mesures. La précision sur la teneur en eau dépend de la précision de la balance à 0.01 g. Les variations sont en pourcentage relatif par rapport à la mesure "avant".

NOMS	w_{avant} (%)	$w_{après}$ (%)	Δw	m_{avant} (g)	$m_{après}$ (g)	Δm	moule
A1-GB1	0.71	2.18	205.75	294.23			M1
A1-GB2	0.83	1.11	34.61	300.30			M1
A2-GB1	1.11	2.84	155.29	304.59			M1
A2-GB2	3.04	2.32	-23.61	312.12			M1
W3-S1	2.82	4.13	46.25	337.84			M1
W4-S1	4.01	4.43	10.37	337.32			M1
W4-S2	4.49	4.96	10.36	341.40			M1
W4-S3	4.11	6.14	49.42	340.37			M1
W8-S1	7.93	8.13	2.60	353.34			M1
W8-S2	7.65	7.25	-5.21	357.69			M2
W4-S4	3.89	3.66	-6.12	344.90			M1
W8-S3	8.05	7.49	-6.99	357.10			M2
W4-S5	4.09	3.84	-6.26	327.23	326.98	-0.08	M1
W8-S4	8.33	7.71	-7.44	372.93	373.10	0.05	M2
W4-S6	3.99	3.85	-3.63	341.12	340.80	-0.09	M3
W8-S5	8.08	7.42	-8.12	349.16	348.91	-0.07	M1
W8-S6	8.08	7.34	-9.13	352.76	350.98	-0.51	M2

Tableau F.3 Valeurs de ϕ et s_w estimées à partir des mesures de géotechnique présentées au tableau F.2. On présente les estimations en utilisant la teneur en eau massique mesurée après essai (indice 1) et celle mesurée avant essai (indice 2).

Noms	$\gamma_{d,1}$	$\gamma_{d,2}$	ϕ_1	ϕ_2	$s_{w,1}$	$s_{w,2}$
A1-GB1	1.37	1.35	0.45	0.46	0.02	0.06
A1-GB2	1.40	1.39	0.44	0.44	0.03	0.04
A2-GB1	1.41	1.40	0.43	0.44	0.04	0.07
A2-GB2	1.42	1.41	0.43	0.44	0.10	0.13
W3-S1	1.54	1.54	0.42	0.42	0.10	0.10
W4-S1	1.52	1.52	0.43	0.43	0.14	0.16
W4-S2	1.53	1.53	0.42	0.42	0.16	0.18
W4-S3	1.53	1.50	0.42	0.43	0.15	0.21
W8-S1	1.54	1.53	0.42	0.42	0.29	0.30
W8-S2	1.58	1.59	0.40	0.40	0.30	0.29
W4-S4	1.56	1.56	0.41	0.41	0.15	0.14
W8-S3	1.57	1.58	0.41	0.40	0.31	0.29
W4-S5	1.47	1.48	0.44	0.44	0.14	0.13
W8-S4	1.64	1.65	0.38	0.38	0.36	0.34
W4-S6	1.55	1.55	0.42	0.42	0.15	0.14
W8-S5	1.52	1.53	0.42	0.42	0.29	0.27
W8-S6	1.55	1.57	0.41	0.41	0.30	0.28

Points de mesures : rapport à l'essai Proctor

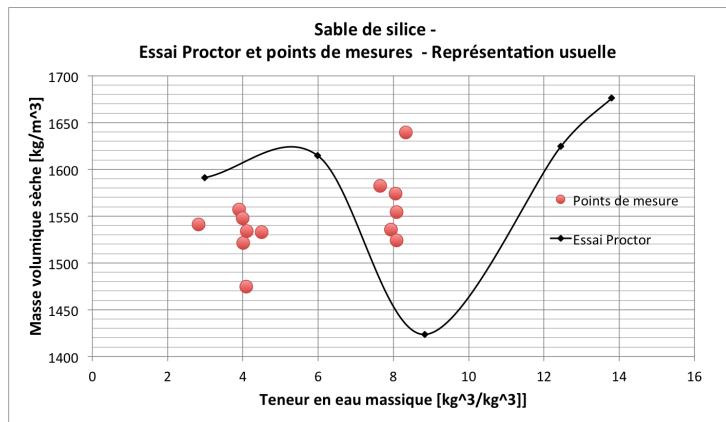
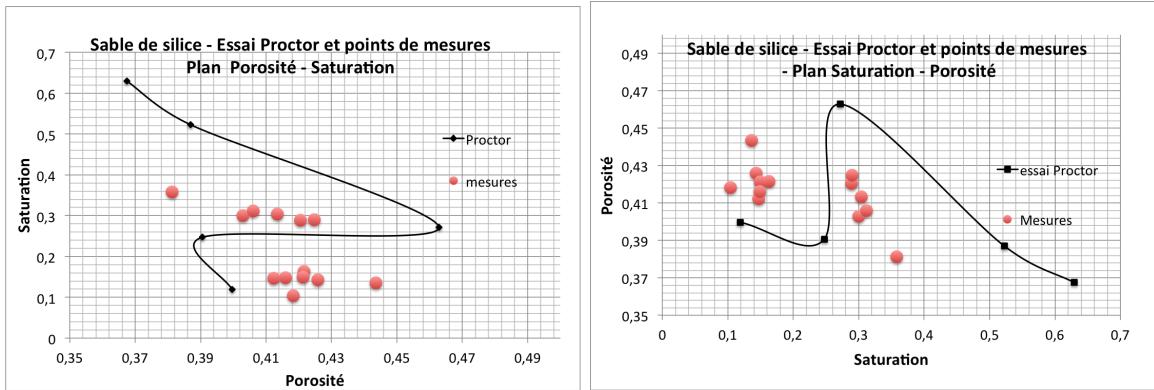


Figure F.1 Essai Proctor réalisé sur le sable de silice de Temisca (en noir) avec les points de mesures correspondants aux différentes éprouvettes réalisées (points rouges).



(a) Points de mesure et essai Proctor représentés dans le plan saturation - porosité.
 (b) Points de mesure et essai Proctor représentés dans le plan porosité - saturation.

Figure F.2 Représentation non conventionnelle de l'essai Proctor et des points de mesure associés. La porosité est déduite de la densité sèche en supposant que la densité des particules solides est $\gamma_s = 2.65$.

F.2 Premiers essais

Les premiers essais se résument en deux séries de mesures où les échantillons sont mis en place et mesurés immédiatement. Le temps passé dans la cellule est inférieur à 3 h. Pour ces tests, on souhaitait valider le protocole expérimental (maniabilité, mise en place des échantillons) et s'assurer que la résistance de contact était acceptable même pour des échantillons faiblement conducteurs.

Billes de verres

Le premier essai avec de l'eau déionisée et avec une faible teneur en eau (A1-GB1) donnait de très fortes résistances de contact. On a ensuite utilisé de l'eau du robinet et on a opté pour des teneurs en eau massiques plus élevées pour améliorer la conduction dans les essais suivants.

Les séries A1-GB1 et A1-GB2 montrent une bonne répétabilité et une cohérence entre elles (conductivité de A1-GB1 plus faible que celle de A1-GB2). Les mesures durent chacune 30 min (jusqu'à 11 mHz).

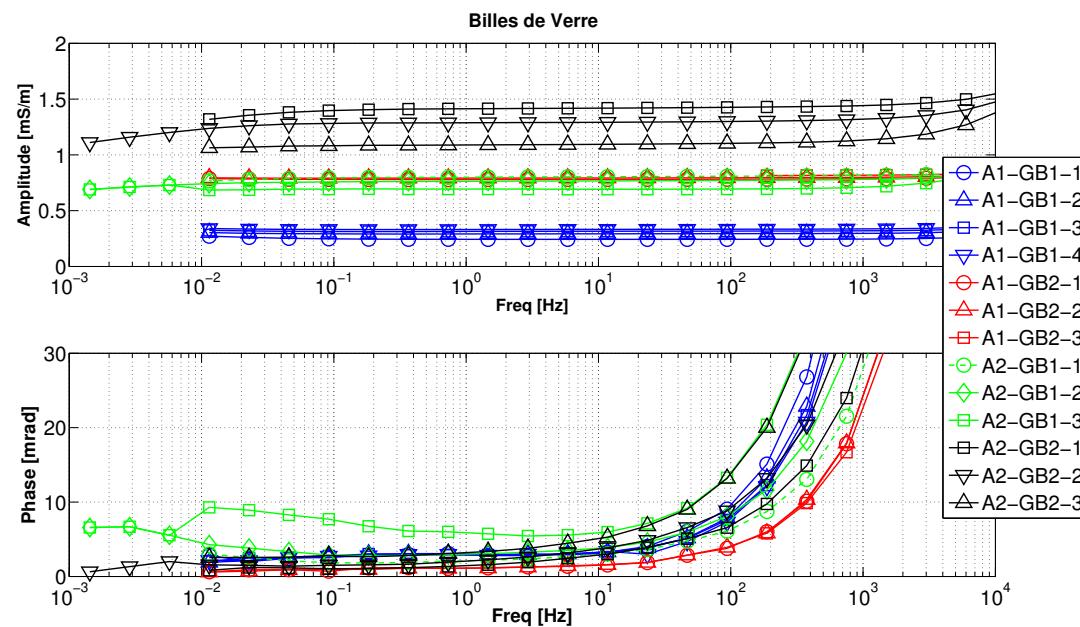
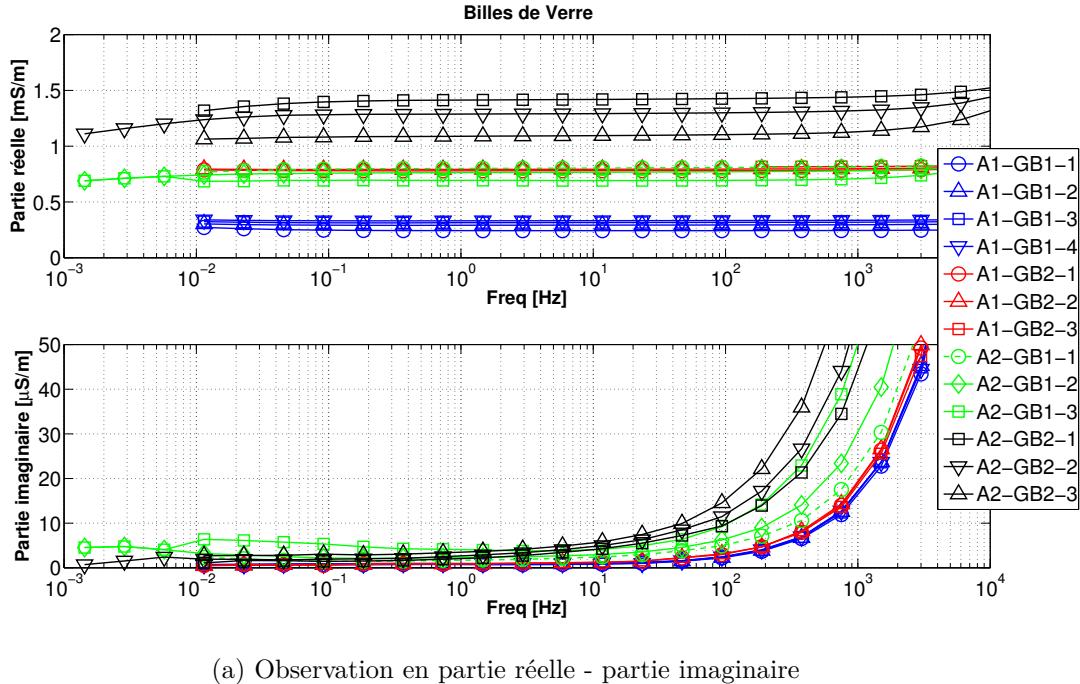
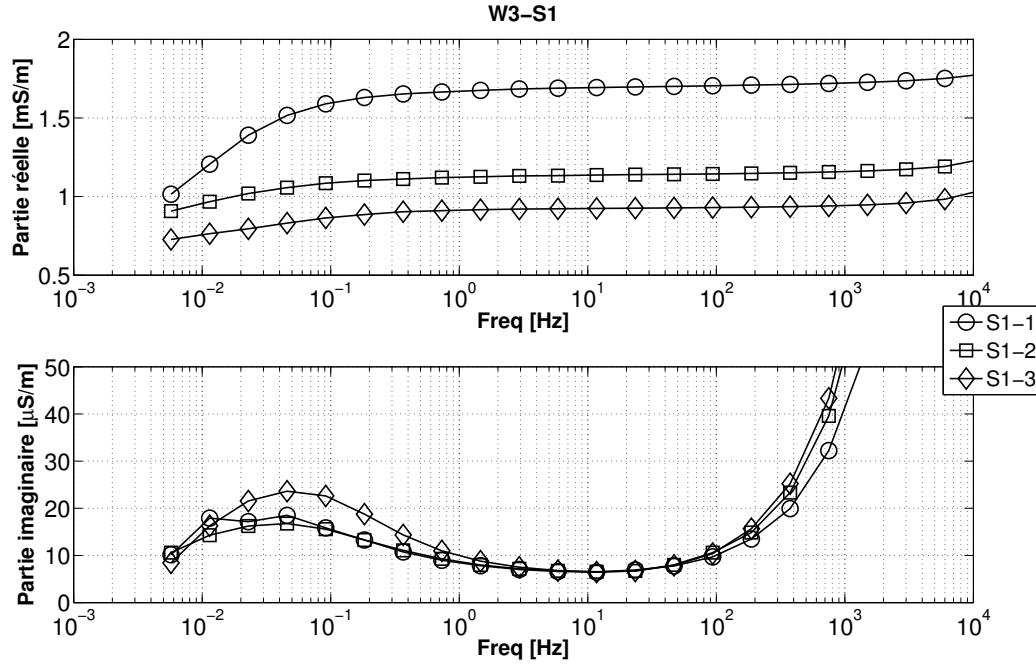


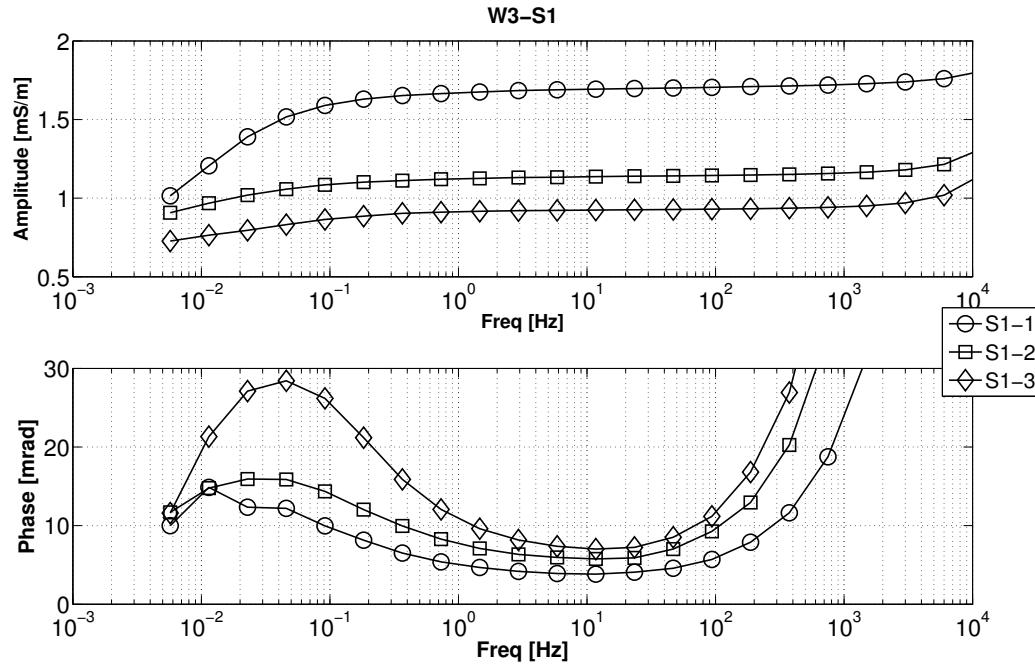
Figure F.3 Mesures sur billes de verre. La porosité est comprise entre 0.44 et 0.46. Les saturations sont respectivement 0.06, 0.04, 0.07 et 0.13 pour A1-GB1, A1-GB2, A2-GB1 et A2-GB2. Le fluide saturant est de l'eau du robinet (28 mS/m) sauf pour A1-GB1 où c'est de l'eau déionisée (0.5 mS/m).

Sable

L'aspect "rassurant" des premières mesures sur sable est que l'on peut observer des pics de phase autour de 10 mHz.

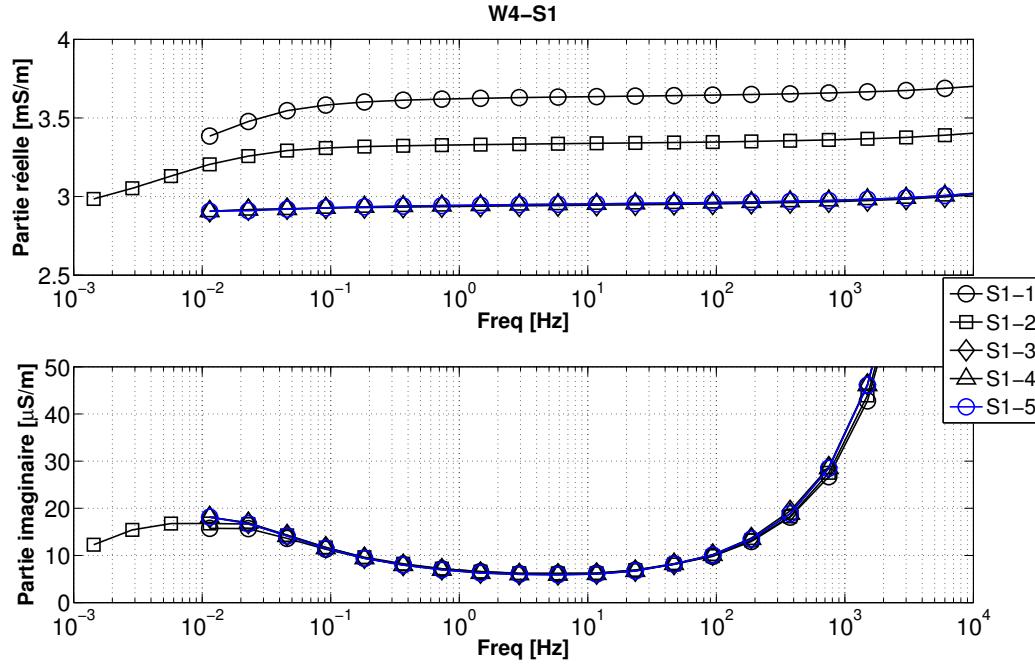


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

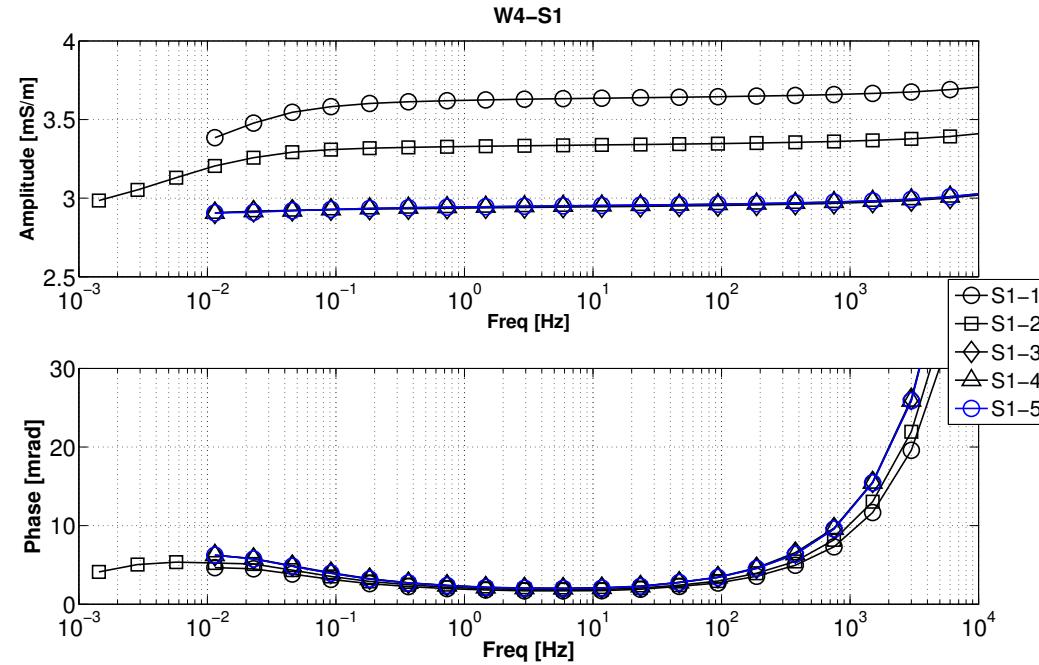


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.4 Sable de silice mis en place avec 3% de teneur en eau massique et eau du robinet $\sigma_w = 27.9$ mS/m . Agar en place A3 (eau déionisée). $\phi = 0.43$, $s_w = 0.10$, $d_0 = 300\mu\text{m}$.

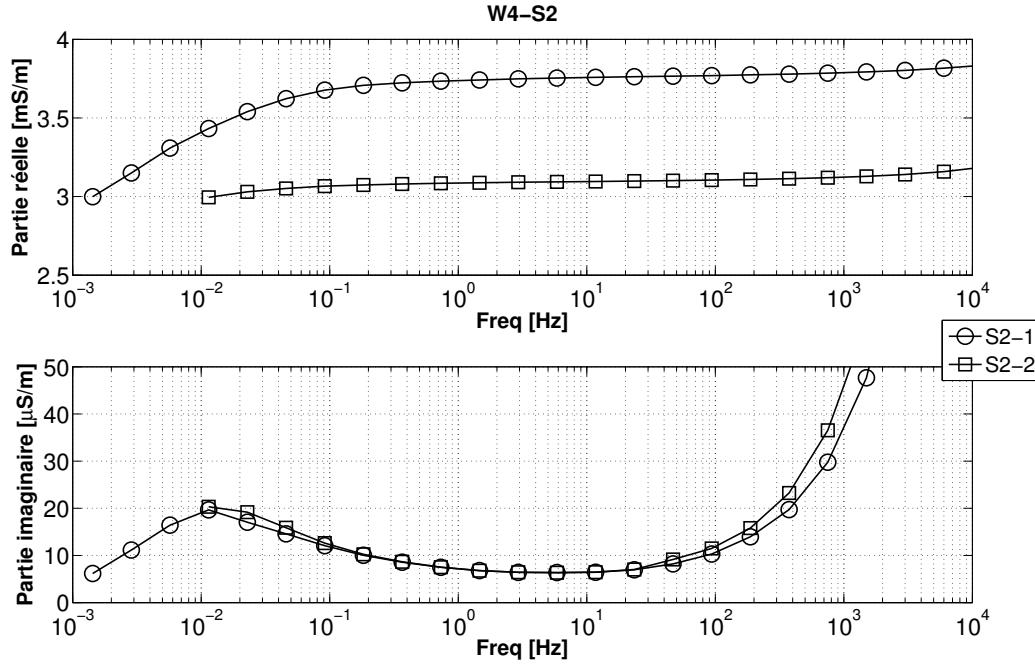


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

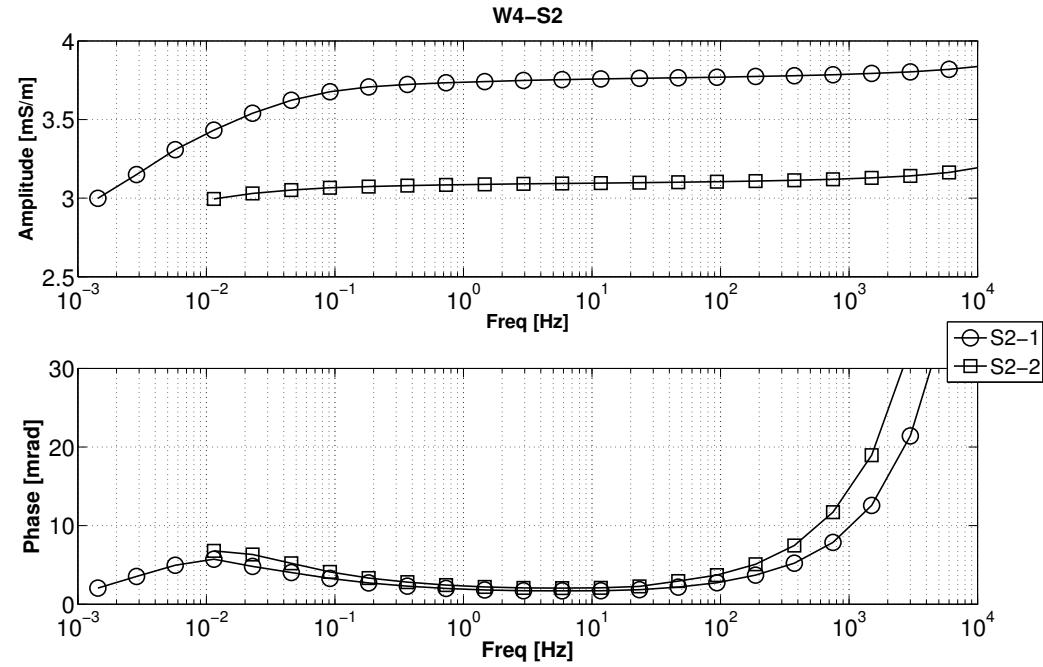


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.5 W4-S1 : Sable de silice implémenté avec 4% de teneur en eau massique et eau du robinet $\sigma_w = 27.9$ mS/m. Second test. Agar en place A4 (eau du robinet). $\phi = 0.43$, $s_w = 0.14$, $d_0 = 300\mu\text{m}$.



(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire



(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.6 W4-S2 : Sable de silice mis en place avec 4% de teneur en eau massique et eau du robinet $\sigma_w = 27.9$ mS/m. Agar en place A5 (solution de KCl à 17,7 mS/m). $\phi = 0.42$, $s_w = 0.16$, $d_0 = 300\mu\text{m}$.

Commentaires premiers essais

Les premiers essais sur billes de verre (A1-GB1 et A1 GB2) montrent des bonnes répétabilités et stabilités sur trois mesures de 30 minutes. Cette remarque ne peut pas être réitérée pour les essais A2-GB1 et A2-GB2 ainsi que pour les tests sur sable.

Avant et après les mesures PPS, on vérifie la résistance de contact entre les électrodes avec un ohmmètre. Cette résistance est très élevée pour les billes de verres et devient plus faible avec le sable. Il est recommandé d'avoir des résistances de contact inférieures à $20\text{ k}\Omega$ (Kemna *et al.*, 2012). Cette situation est rare. Le tableau F.4 fournit des valeurs pour les billes de verres. Au cours des mesures, pour les éprouvettes à base de sable de silice, on a obtenu des valeurs de R_{MN} variant de $15\text{--}20\text{ k}\Omega$ à $300\text{ k}\Omega$.

Pour ces premiers tests, la température du laboratoire n'a pas été relevée.

Tableau F.4 Valeurs de résistance de contact pour quelques mesures sur billes de verre.

Test rapides	R_{MN} avant (k Ω)	R_{MN} après (k Ω)
A1-GB1-1	89.5	87.9
A1-GB2-1	40	67.3
A1-GB2-2	80	90
A1-GB2-3	11	13
A2-GB1-1	85.5	89
A2-GB1-2	89	108
A2-GB1-3	108	93
A2-GB2-1	44	51
A2-GB2-2	51	60
A2-GB2-3	60	78

F.3 W4-S3 : Contact agar et test en température

Une fois l'échantillon mis en place, deux phases de mesures ont été réalisées :

- Variation de position : Après la mise en place puis une fois par jour pendant cinq jours, on prend successivement une mesure avec la cellule en position horizontale (mode H) et une mesure avec la cellule en position verticale (mode V). La cellule est alors remise en position horizontale jusqu'au jour suivant. Ce test permet de tester le bon contact avec l'agar. Si le contact est mauvais, l'injection de courant ne pourra pas se faire en mode vertical. Les valeurs de conductivité sont censées être identiques entre les modes

V et H.

- Variation en température : La cellule est mise dans un frigo puis des mesures de 20 kHz à 11 mHz sont prises à répétition au cours du retour à la température ambiante du laboratoire. Ce test sert à estimer l'influence de la température le porte-échantillon (ech+agar+électrodes).

F.3.1 Test Horizontal-Vertical

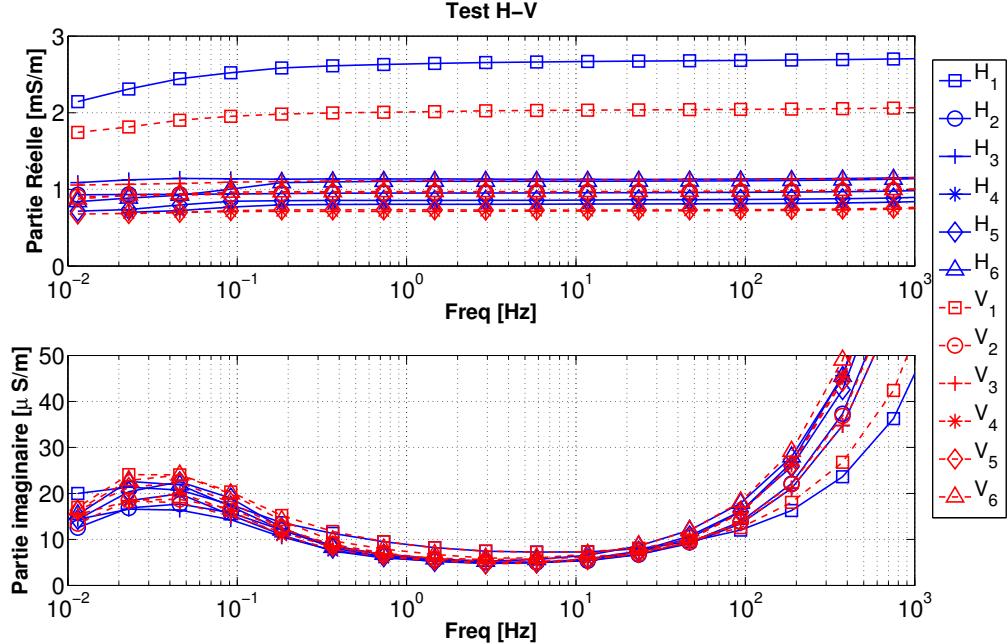
L'échantillon est directement mis en place dans la cellule après avoir été compacté ($\phi = 0.42$, $s_w = 0.15$). Les premières mesures H1 et V1 sont réalisées au cours des 3 h qui suivent la mise en place. Les mesures H2 et V2 sont réalisées 16 h plus tard. Les autres mesures s'enchaînent aux 24 h. Entre les mesures, la cellule est conservée dans un sac plastique doublé et laissée à la température du laboratoire. La résistance de contact est relevée à l'ohmmètre. Le tableau F.5 expose les valeurs associées aux mesures.

La température des laboratoires varie en cycles quotidiens et hebdomadaires selon l'aération du bâtiment. Le laboratoire de géotechnique où les échantillons sont confectionnés est entre 26 et 27 °C les dimanches soirs et à 22 ± 1 °C en semaine. Le laboratoire de géochimie où les mesures sont réalisées est à 21 ± 1 °C en semaine, 22 ± 1 , les fins de semaine.

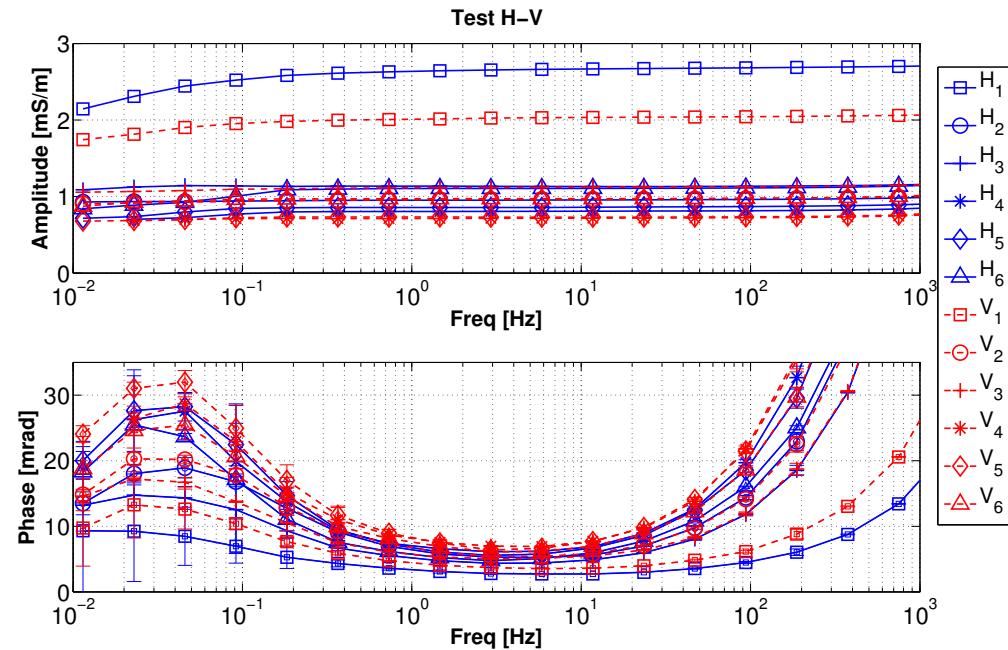
Tableau F.5 Valeurs associées aux mesures du test de variations en position. La cellule est pesée avant et après chaque série de mesure. R_{MN} n'est pas nécessairement mesurée entre la mesure à l'horizontale et celle en verticale.

	T($^{\circ}$ C)	masse cellule avant (g)	masse après (g)	$R_{MN,avant}$ (k Ω)	$R_{MN,après}$ (k Ω)	σ_{1Hz} (mS/m)
H1	26	3035.1		25	33	2.63
V1			3029.69	33	39.4	2.00
H2	23	2998.26		75	69	0.95
V2			2998.16	70	74	0.96
H3	21.5	2998.12		66		1.13
V3			2998.16		61	1.11
H4	20	2998.12		85		0.80
V4			2998.16		96	0.71
H5	20	2998.14		79		0.85
V5			2998.11		94	0.73
H6	21	2998.12		60		1.10
V6			2998.04		75.6	0.97

La résistance de contact est autour de 30 k Ω pour les premières mesures puis double (Tableau F.5). En parallèle, on observe que les valeurs d'amplitude mesurées pour H1 et V1 sont au moins deux fois supérieures aux valeurs obtenues pour les mesures suivantes (Figure F.7). Les pic de phase et de partie imaginaire semblent être centrés sur une fréquence identique pour chaque mesure. La fréquence du pic de phase est mal résolue. Les différences sur l'amplitude du pic en fréquence sont plus observables sur la phase (compris entre 10 mrad pour H1 et 35 mrad pour V6) que sur la partie imaginaire (entre 0.025 mS/m pour V1 et 0.015 mS/m pour H3).



(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire



(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.7 W4-S3 : tests H-V en totalité. Les courbes bleues représentent les mesures horizontales et les courbes rouges montrent. $\phi = 0.42$, $s_w = 0.15$, $d_0 = 300 \mu\text{m}$, $\sigma_w = 28 \text{ mS/m}$.

Les figures F.8 et F.9 montrent uniquement les mesures de H2-V2 à H6-V6. La conductivité est très élevée après la mise en place. Probablement à cause de la différence de température

entre les deux laboratoire. La plupart des échantillons mis dans la cellule directement après la mise en place augmentent en teneur en eau (Tableau F.2). À partir de H2, l'échantillon est dans la cellule depuis 18h. Un équilibre a du se mettre en place dans la cellule. Cet équilibre est perturbé par les variations horizontales et verticales que nous faisons subir à la cellule. La disposition à la verticale donne des valeurs de conductivité plus faibles que le dispositif en position l'horizontale (Figure F.8). Soit le contact avec l'agar est moins bon, soit une réorganisation de l'eau change la saturation de certaines parties entre les deux modes, ce qui en modifie la conductivité (Figure F.10). Comme le montre la figure F.9, la différence entre les modes H et V est plutôt constante sur la bande de fréquence. Comme l'échantillon est non saturé et compacté, on retient qu'il y a un mauvais contact électrique agar/échantillon en position verticale.

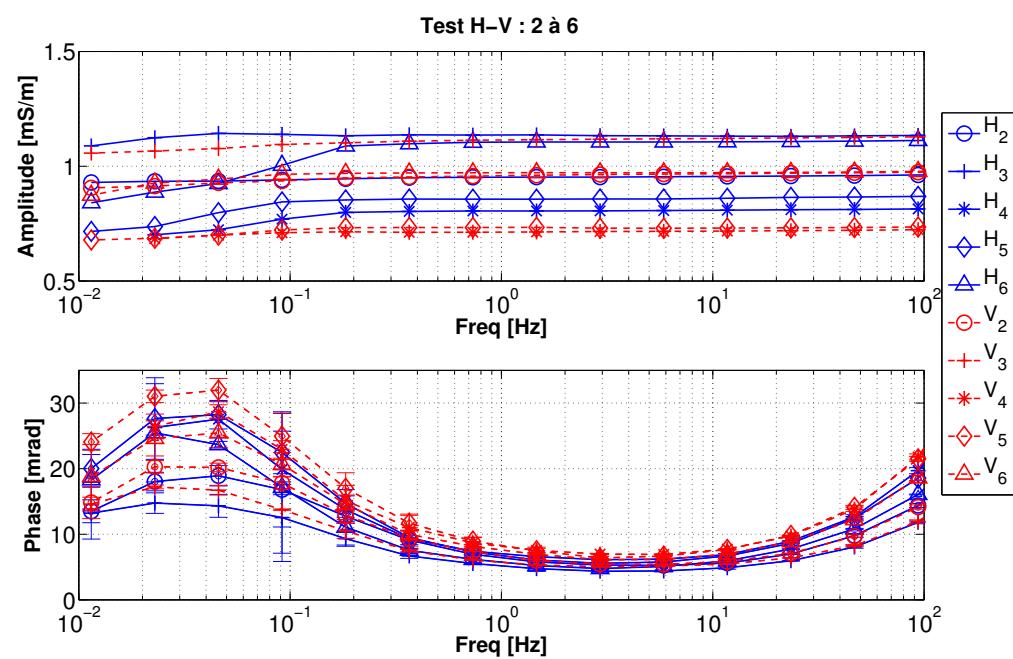
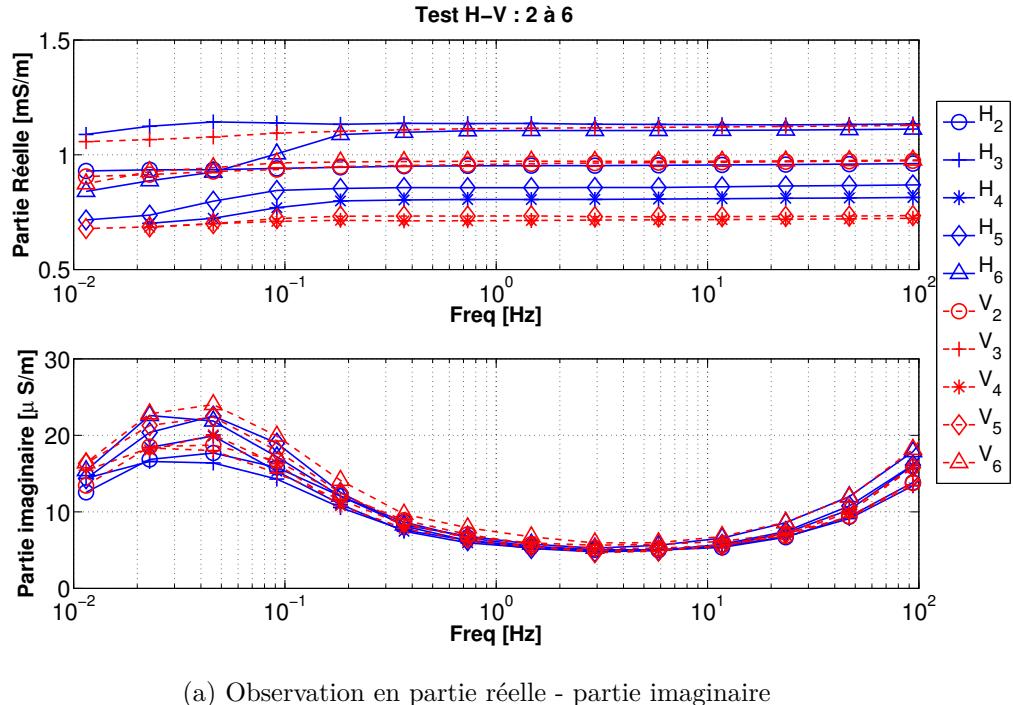


Figure F.8 W4-S3 : tests H-V sans H1 et V1. $\phi = 0.42$, $s_w = 0.15$, $d_0 = 300 \mu\text{m}$, $\sigma_w = 28 \text{ mS/m}$.

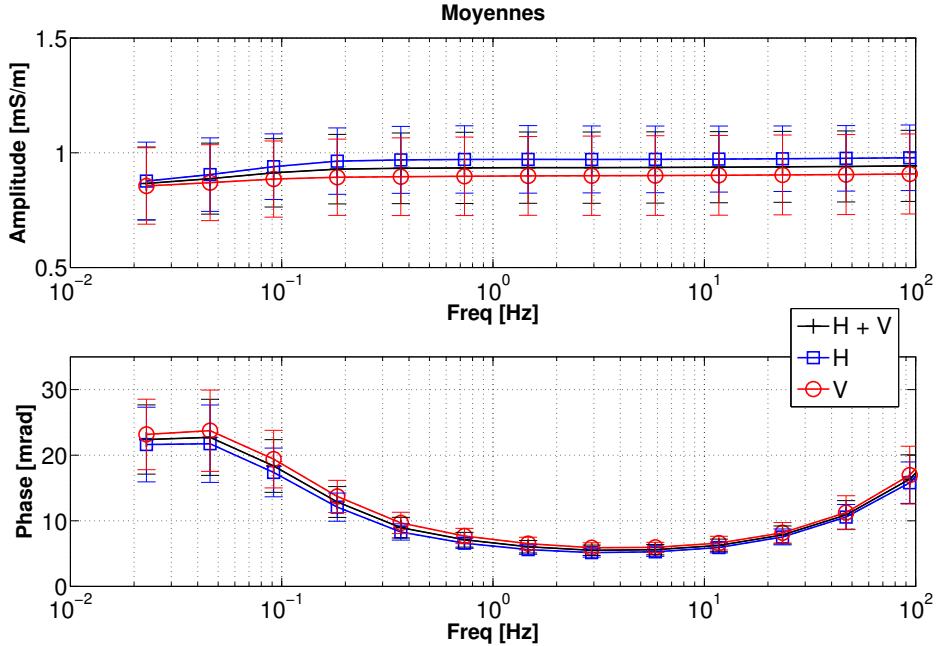


Figure F.9 Test H-V moyennes sur 5 jours. On représente la moyenne totale ainsi que la moyenne des essais en position horizontale et en position verticale. $\phi = 0.42$, $s_w = 0.15$, $d_0 = 300 \mu\text{m}$, $\sigma_w = 28 \text{ mS/m}$.

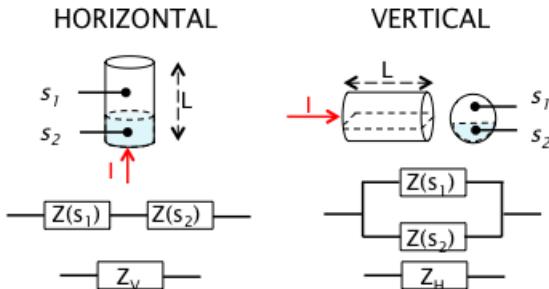


Figure F.10 Schémas électriques équivalents simples pour expliquer la différence d'impédance mesurée en modes H et V. Sous l'hypothèse de la présence d'eau libre, on suppose la présence d'une zone moins saturée s_1 et d'une autre plus saturée s_2 dont la taille dépend de la quantité d'eau libre.



Figure F.11 Vue simplifiée de l'ensemble des impédances à prendre en compte. Avec Z_{ech} , l'impédance due à l'échantillon, Z_{cont-A} , l'impédance de contact entre l'agar et l'échantillon, Z_{agar} , l'impédance de l'agar, Z_{cont-E} , l'impédance de contact entre l'agar et l'électrode et Z_{int-E} l'impédance interne de l'électrode.

F.3.2 Étude en température

Les légères variations entre les mesures ne montrent pas une tendance spécifique dans le temps. Elles pourraient être dues aux variations de la température du laboratoire. En effet, bien que la pièce soit censée être à température contrôlée, on a mesuré des variations pouvant aller jusqu'à 2°C dans la semaine. Pour observer l'influence d'un franc changement en température, sur notre cellule, on a imaginé le protocole expérimental suivant :

- La cellule est placée dans un réfrigérateur à 4 °C pendant 20 h ;
- On sort la cellule puis on enchaîne les mesures sur la bande fréquence 11 mH-20 kHz jusqu'à que la température mesurée soit à température pièce.
- la température de la cellule est suivie par capteur infrarouge (Figure F.12) en fonction du temps
- La série de mesure s'arrête lorsque la cellule est revenue à température pièce.
- 24 h plus tard, on met la celle dans un laboratoire à 27 °C pour une nuit.
- On réalise des mesures jusqu'à que la cellule revienne à température pièce.

Deux cette façon, deux phases sont observées dans cette étude :

- La montée en température ;
- La descente en température.

Comme la cellule n'est pas équipée de thermomètre interne, on a utilisé un thermomètre infrarouge (Figure F.12). Ceci nous donne la température de surface. La température intérieure de l'échantillon est très probablement différente de la température mesurée en surface du porte-échantillon et se réchauffe plus lentement que la surface. On a choisi une bande de fréquence qui nous permet de voir le pic de phase avec un temps de mesure réduit, pour permettre un suivi correct de l'évolution de la conductivité avec la température. Sur une durée plus longue, la température varie fortement et cela pourrait induire une mauvaise interprétation dans les basses fréquences.

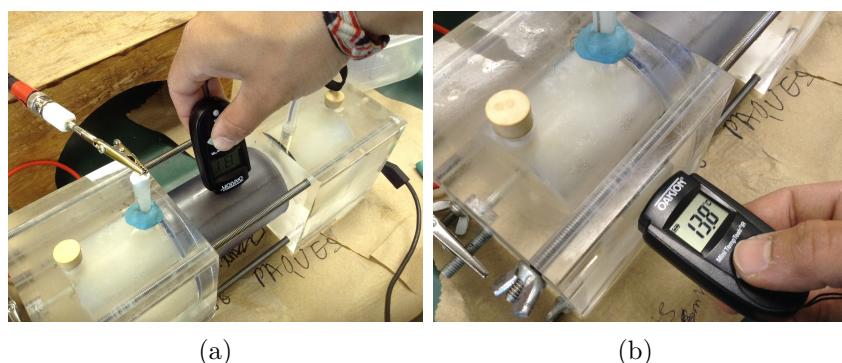


Figure F.12 Mesure de la température avec capteur infrarouge. Trois mesures sont faites à chaque fois (a) sur l'éprouvette, (b) sur les chambres. On prend la moyenne.

Vue d'ensemble Une fois la remontée en température réalisée, la mesure T11 (ligne pleine noire sur la figure F.13) est faite 18 h plus tard pour s'assurer d'un retour à un état stable. Puis l'échantillon est mis dans une pièce plus chaude pendant la nuit (environ 26°C) et les mesures sont réalisées pour suivre la descente en température (mesures T12 à T15) dans le laboratoire à $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Enfin, l'échantillon est suivi une fois par jour pendant 4 jours à température ambiante. Alors que les mesures T16 et T17 semblent montrer un certain retour à l'équilibre, les mesures T18 et T19 montrent une augmentation brusque de conductivité, une phase soudainement inférieure à 10 mrad avec quasi-disparition du pic, et une partie imaginaire de conductivité plus élevée. La figure F.13 montre ces évolutions et l'ensemble des mesures de T1 à T19.

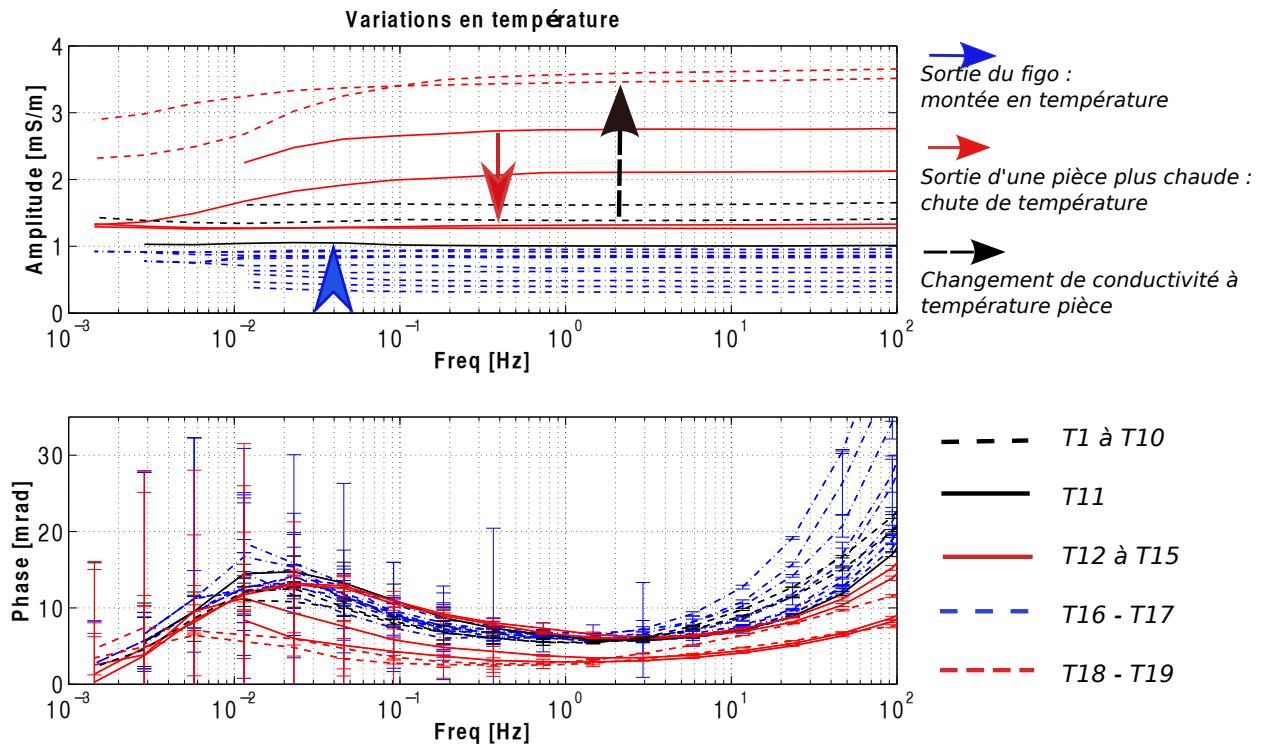


Figure F.13 Expérience avec changement de température : cycle de mesure avec la mesure H6 en référence. Observation sur la phase et l'amplitude. $\phi = 0.42$, $s_w = 0.15$, $d_0 = 300 \mu\text{m}$, $\sigma_w = 28 \text{ mS/m}$.

Lors de la remontée en température, les amplitudes de T10 et T11 semblent être très proches de celle de H6 (Figure F.13). Les pics de phase sont plus étalés et moins prononcés.

Il semblerait que les pics en fréquence de partie imaginaire et de phase soient décalés vers les basses fréquences pour les températures plus froides et vers les hautes fréquences lorsque la

température augmente.

Le point étrange de cette série de mesure est l'augmentation de la conductivité mesurée et la disparition du pic de phase pour les dernières mesures (deux derniers jours) à température ambiante sans qu'aucune manipulation particulière ne soit exercée sur la cellule.

Montée en température T1 à T10 On s'intéresse maintenant uniquement aux mesures de T1 à T10. La figure F.14 montre en (a) la conductivité à 1 Hz en fonction du temps et en (b) l'évolution de la température mesurée au capteur IR en fonction du temps. Pour ces deux graphes, on tente d'appliquer un modèle d'évolution en fonction du temps, soit une loi du type de refroidissement de Newton :

$$T(t) = a + (T(t_0) - a) \exp [-(t - t_0)r]$$

Avec $T(t)$ la température à un instant t , t_0 l'instant initial et a une constante (qui peut être la température finale). La constante r (en s^{-1}) dépend des capacités thermiques des milieux. On trouve $r = 0.2 \times 10^{-3} s^{-1}$. On a transposé ce modèle à l'évolution de la conductivité dans le temps :

$$\sigma(t) = a + (\sigma(t_0) - a) \exp [-(t - t_0)r]$$

Avec $r = 0.14 \times 10^{-3} s^{-1}$. La surface change rapidement en température dans les premières heures. A priori, le volume "échantillon" atteindra plus lentement la température pièce que la surface, ce qui est cohérent avec les constantes r trouvées. Dans l'hypothèse où la relation est linéaire entre la température et la conductivité, la constante r serait identique pour l'évolution de la température de l'échantillon et celle de la conductivité dans le temps.

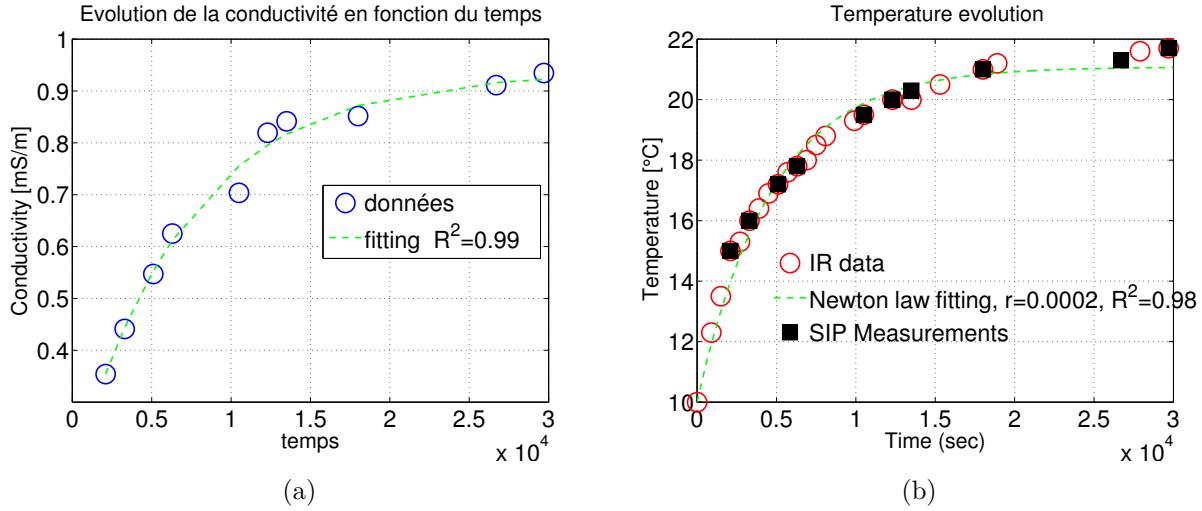


Figure F.14 Évolution de la température et de la conductivité à 1Hz en fonction du temps (en secondes). (a) Conductivité en fonction du temps avec un modèle de Newton de diffusion thermique, (b) Évolution de la température de la cellule relevé à l'IR en fonction du temps. La courbe suit une loi de type Newton (pointillés verts). Les temps où les mesures sont prises sont représentés par les carrés noirs.

On regarde si les modèles de conductivité en température peuvent s'appliquer ici (Figure F.16). On a choisi deux modèles en particulier. Le premier est un modèle linéaire d'évolution de la conductivité en fonction de la température :

$$\sigma(T) = \sigma(T_0) (1 + \alpha(T - T_0))$$

Avec T_0 , une température de référence, $\sigma(T_0)$ la conductivité à cette température et α le coefficient en $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Ce modèle est le plus couramment employé. Il y aussi le modèle d'Arrénius Zisser *et al.* (2010b) :

$$\sigma(T) = \sigma(T_0) \exp \left(-\frac{E_a}{k_b} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$$

avec E_a l'énergie d'activation et k_b la constante de Boltzmann. On applique ces deux modèles à l'amplitude et la partie réelle d'une part et la phase et la partie imaginaire d'autre part. Le modèle linéaire appliqué à la partie réelle et l'amplitude donne $\alpha = 0.02467 \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $R^2 = 0.99$, les résultats entre la partie imaginaire et la phase diffèrent. Le modèle linéaire ne convient à la phase mais à la partie imaginaire avec $\alpha = 0.3308 \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $R^2 = 0.89$, ce qui était attendu.

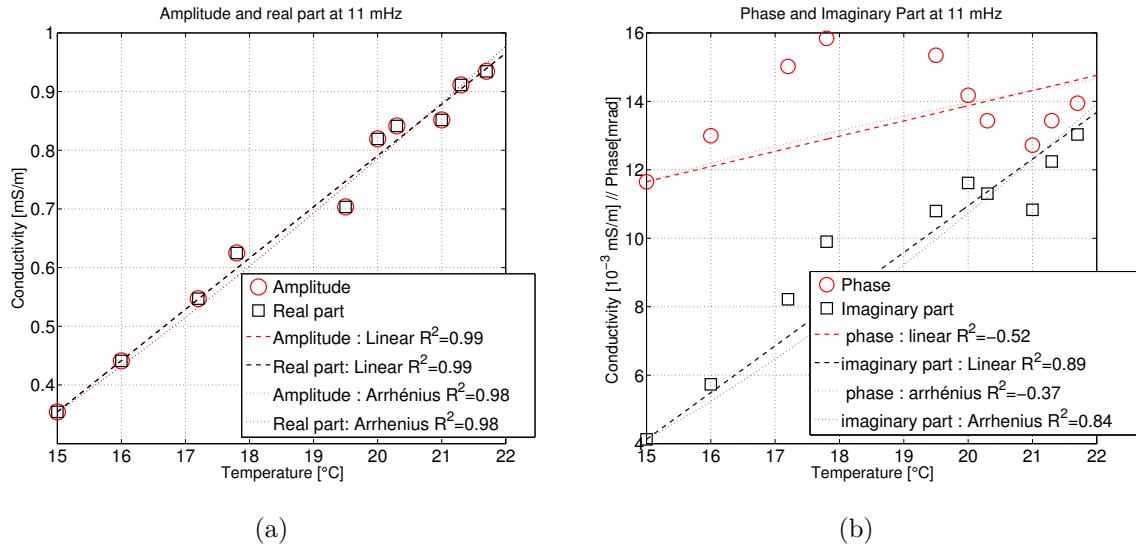


Figure F.15 Évolution de conductivité à 11 mHz en fonction de la température. (a) L'amplitude et la partie réelle avec les courbes correspondantes aux modèles de température (b) La phase et la partie imaginaire avec les courbes correspondantes aux modèles de température.

Comme le pic de fréquence semble se décaler avec la température alors l'observation sur une seule fréquence n'est pas suffisante pour avoir une idée de l'influence de la température sur la conductivité complexe. La figure F.16 montre la phase et la partie imaginaire en fonction de la fréquence et de la température. Pour mettre en évidence la présence des pics, les fréquences supérieures à 100 Hz ont été coupées. L'échantillonnage en fréquence et en température est faible, mais on peut faire deux remarques :

- L'observation du pic de phase ne semble pas donner de contrastes forts.
- L'observation de la partie imaginaire montre une tendance du pic à être maximal vers les hautes fréquence lorsque les températures augmentent tel quel suggéré par Bairlein *et al.* (2014b).

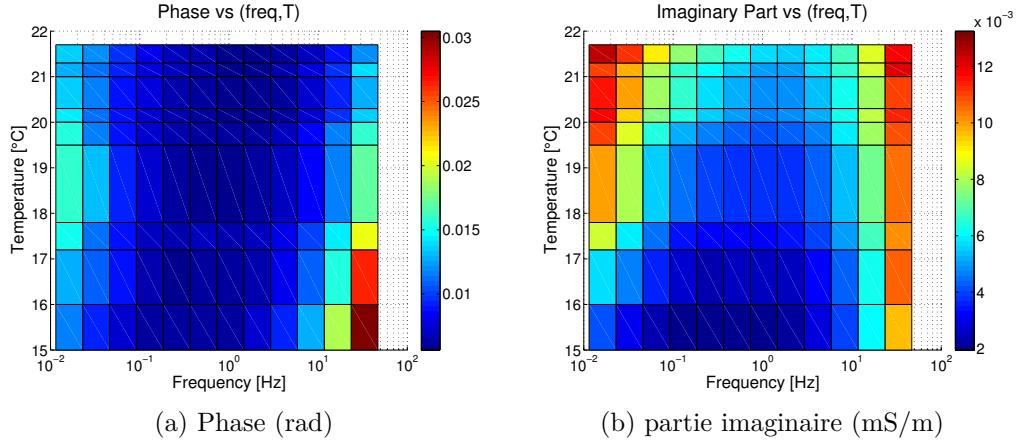


Figure F.16 Phase et amplitude observées dans le plan (freq, T) (a) la phase en radians (b) la partie imaginaire en mS/m. Les hautes fréquences ont été supprimées pour mettre en évidence le pic.

F.4 tests conditionnement

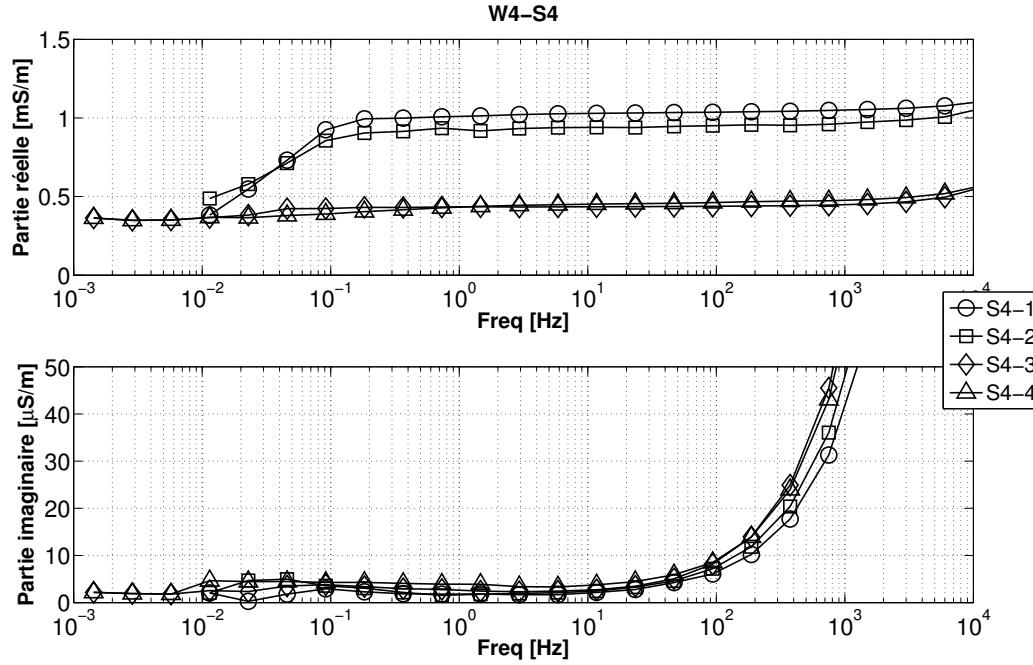
Les temps de mise en place dans la cellule varient ainsi que les périodes d'attentes entre la fabrication et la mise en place (conditionnement). Les tableaux F.6 et F.7 fournissent les durées de conditionnement de l'échantillon avant sa mise en place dans la cellule et les temps associés à la fin de chaque mesure à partir de la mise en place. Les seules fluctuations de

température sont celles du laboratoire $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

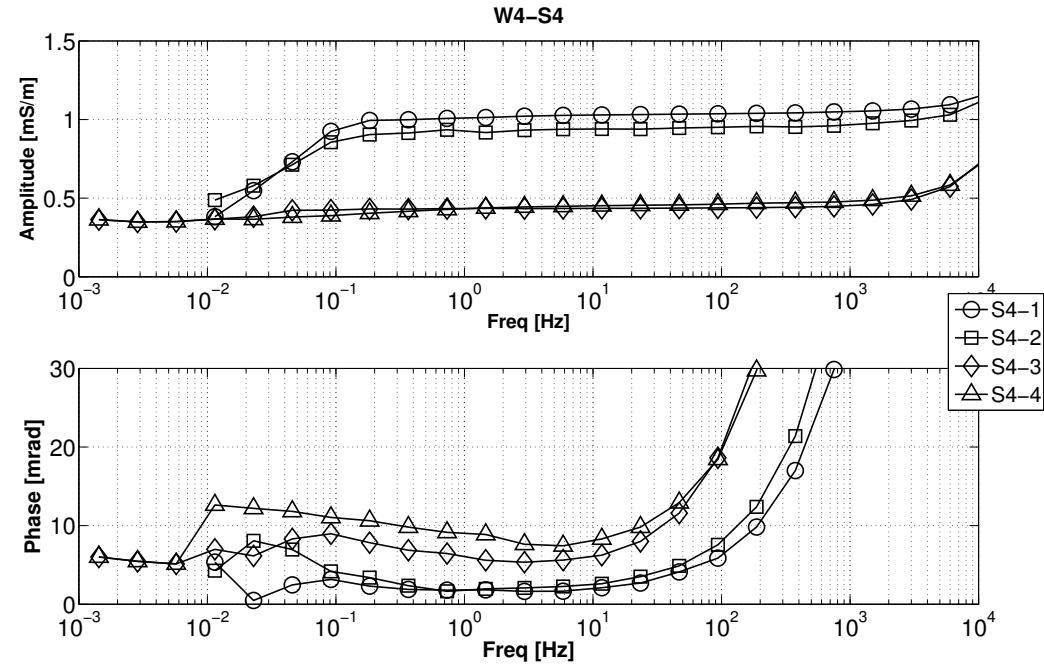
F.4.1 $w = 4\% \text{ wt}$

Tableau F.6 Temps de conditionnement et temps en cellule pour les mesures sur échantillon avec objectif $w = 4\%$

		temps conditionnement	mesures	temps après mise en place	1Hz (mS/m)
W4-S4	16 h		1	1h	1.01
			2	1h35	0.91
			3	3h15	0.43
			4	3h35	0.44
W4-S5	16h		1	1h	2.56
			2	1h25	1.71
			3	1h55	1.16
			4	3h35	1.03
			5	6h	0.88
			6	6h25	0.86
			7	6h55	0.83
			8	7h20	0.82
			9	8h35	0.82
W4-S6	24 h		1	1h	1.79
			2	1h20	1.43
			3	1h50	1.28
			4	2h55	1.16
			5	4h	0.95
			6	5h05	0.94
			7	6h20	0.90
			8	7h30	0.89

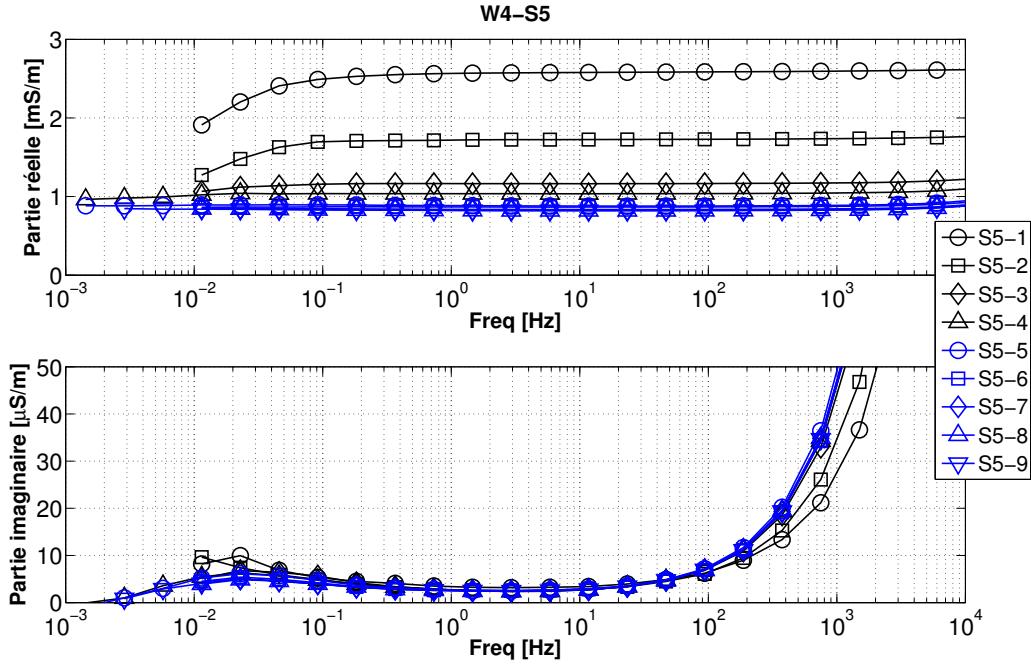


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

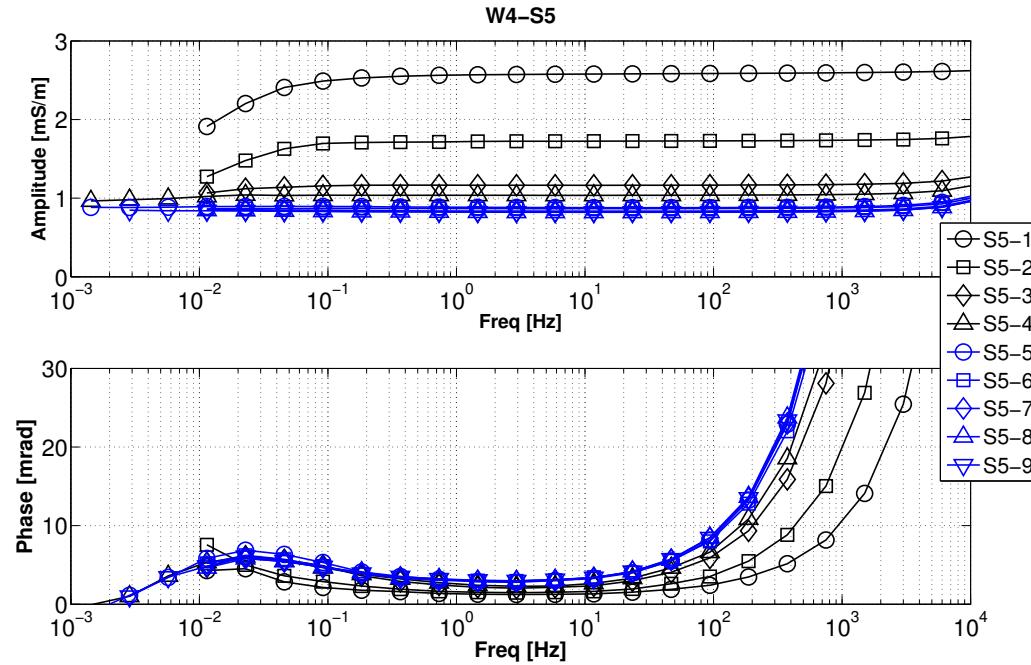


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.17 W4-S4 : Seulement 4 mesures sont réalisées avec W4-S4, $\phi = 0.41$, $s_w = 0.15$. On n'explique pas la chute brutale de conductivité en dessous de 0.1 Hz. $\sigma_w = 27.9$ mS/m.

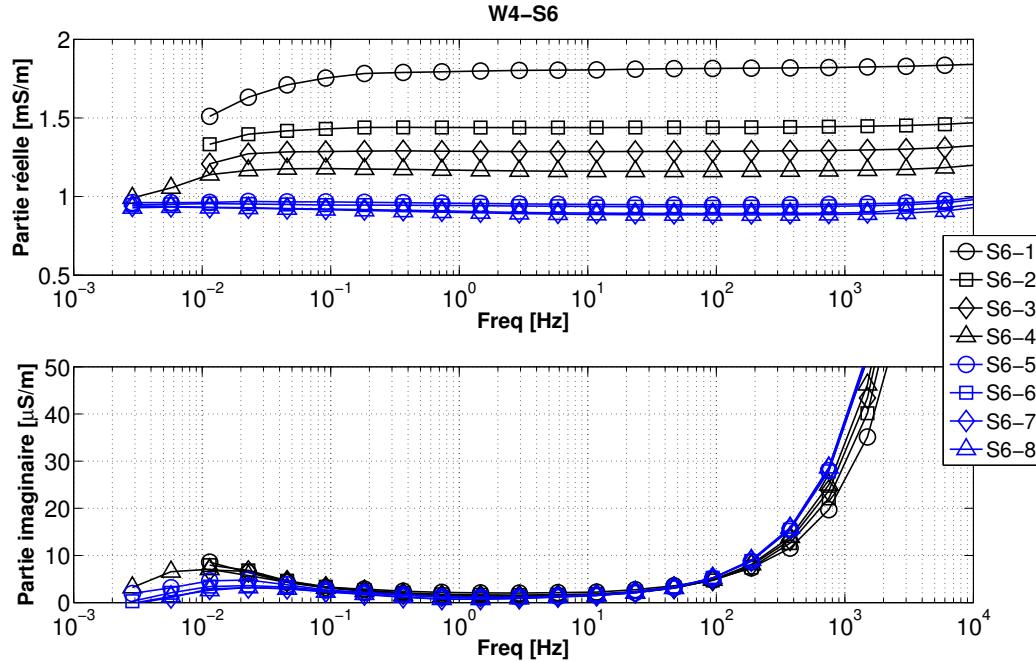


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

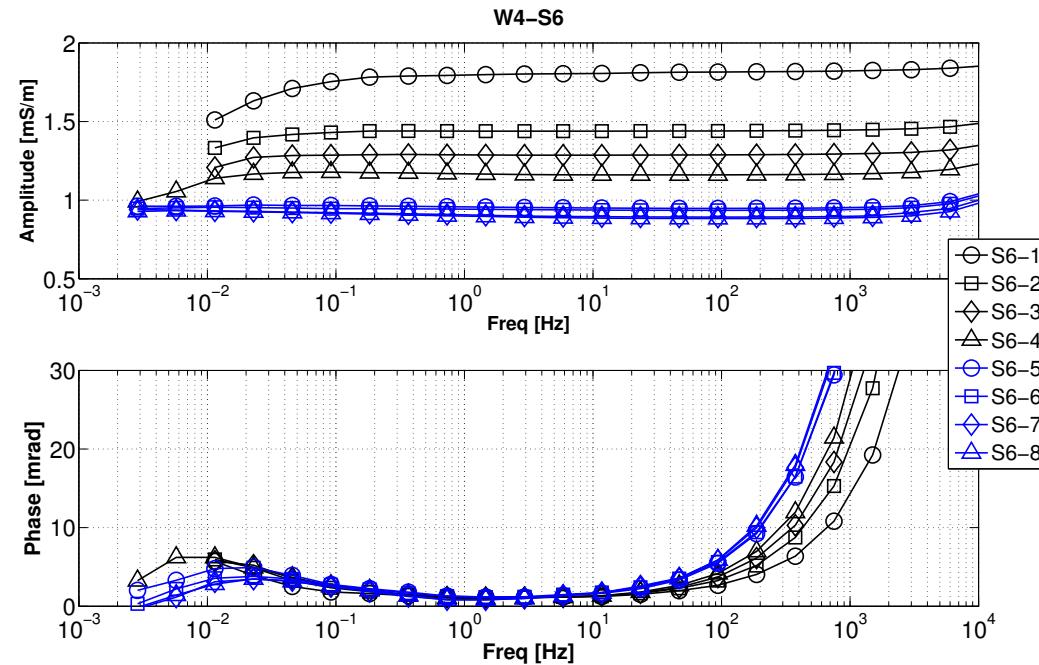


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.18 W4-S5 : 9 mesures ont été réalisées sur l'échantillon W4-S5 $\phi = 0.44$, $s_w = 0.14$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27.9 \text{ mS/m}$. On observe une certaine convergence des mesures à partir de la 4ème mesure. Pour les deux premières mesures, la chute d'impédance après 0.1 mHz probablement due à un phénomène de mise en équilibre (température ou électrochimique).



(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire



(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.19 W4-S6 : 8 mesures ont été réalisées sur cet échantillon $\phi = 0.42$, $s_w = 0.15$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27.9$ mS/m. On observe un comportement similaire à l'échantillon W4-S5 (Figure F.18).

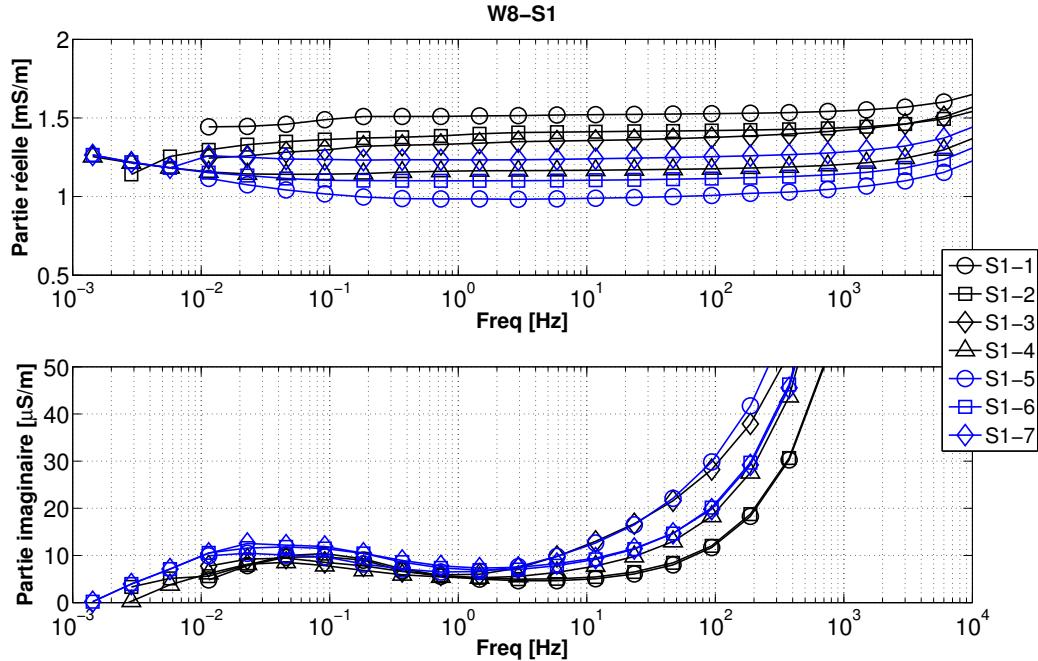
F.4.2 $w = 8\%$

Tableau F.7 – Temps de conditionnement et temps en cellule pour les mesures sur les échantillons avec objectif $w = 8\%$.

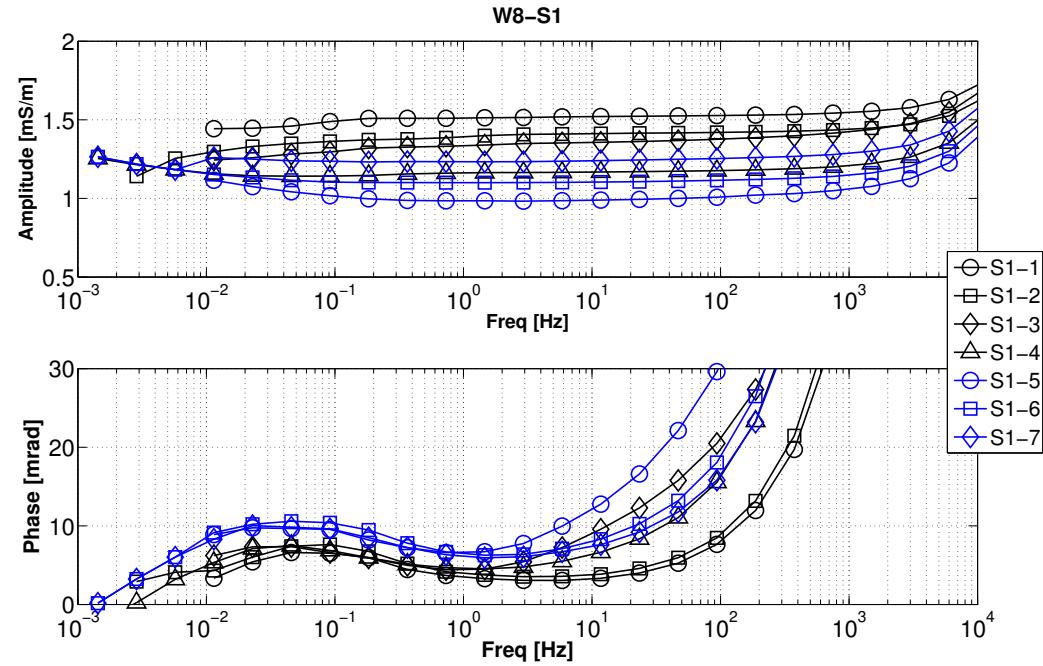
		temps conditionnement	mesures	temps après mise en place	1Hz (mS/m)
W8-S1	0	1		1h	1.51
		2		2h	1.39
		3		21h	1.33
		4		23h	1.16
		5		41h	0.98
		6		43h	1.10
		7		43h30	1.23
W8-S2	20h	1		1h	2.61
		2		2h50	2.24
		3		3h30	1.95
		4		5h	1.94
W8-S3	36 h	1		1h	2.45
		2		1h25	1.34
		3		3h10	1.12
		4		5h	1.08
		5		5h30	1.07
		6		6h40	1.07
		7		7h	1.05
		8		7h40	1.03
W8-S4	36 h	1		1h	1.55
		2		1h40	0.95
		3		2h50	0.78
		4		4	0.95
		5		5h10	1.08
		6		6h15	0.96
		7		7h25	0.99
W8-S5	24 h	1		0h30	0.81
		2		1h	0.26
		3		1h20	0.18
		4		1h50	0.17
		5		3h20	0.16
		6		15h40	0.18
		7		16h50	0.19
		8		42h20	0.19
		9		43h30	0.30
		10		44h	0.31
		11		44h20	0.32
		12		45h30	0.29

Tableau F.7 – Temps de conditionnement et temps en cellule pour les mesures sur les échantillons avec objectif w=8%. (Suite)

		temps conditionnement	mesures	temps après mise en place	1Hz (mS/m)
W8-S6	4 jours	1		1h	0.87
		2		22h50	1.67
		3		24h30	2.08
		4		26h10	2.20
		5		27h30	2.32
		6		32h45	2.14
		7		33h15	2.36

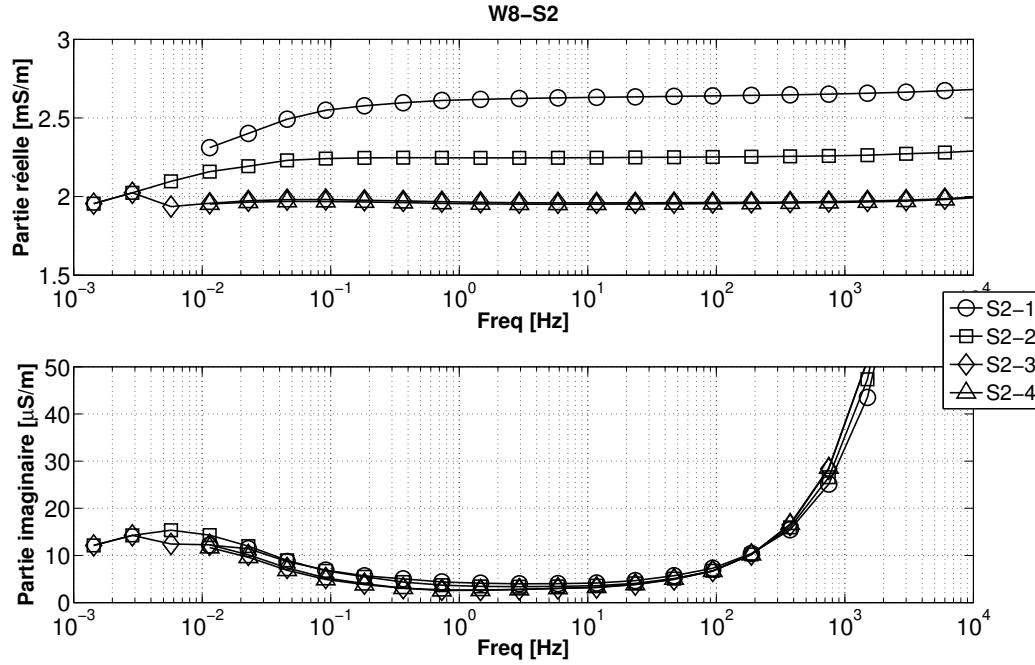


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

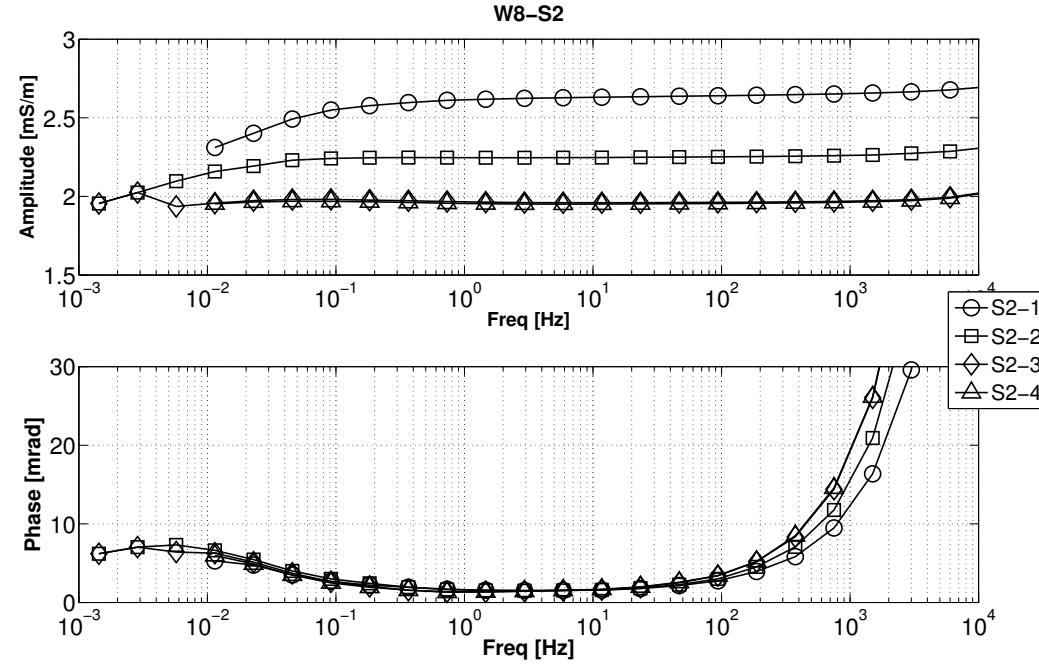


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.20 W8-S1 : Cet échantillon a été mis directement dans la cellule et 7 mesures ont été faites sur 2 jours $\phi = 0.42$, $s_w = 0.29$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27 \text{ mS/m}$. L'amplitude de la partie imaginaire semble être constante alors que l'amplitude de la phase varie.

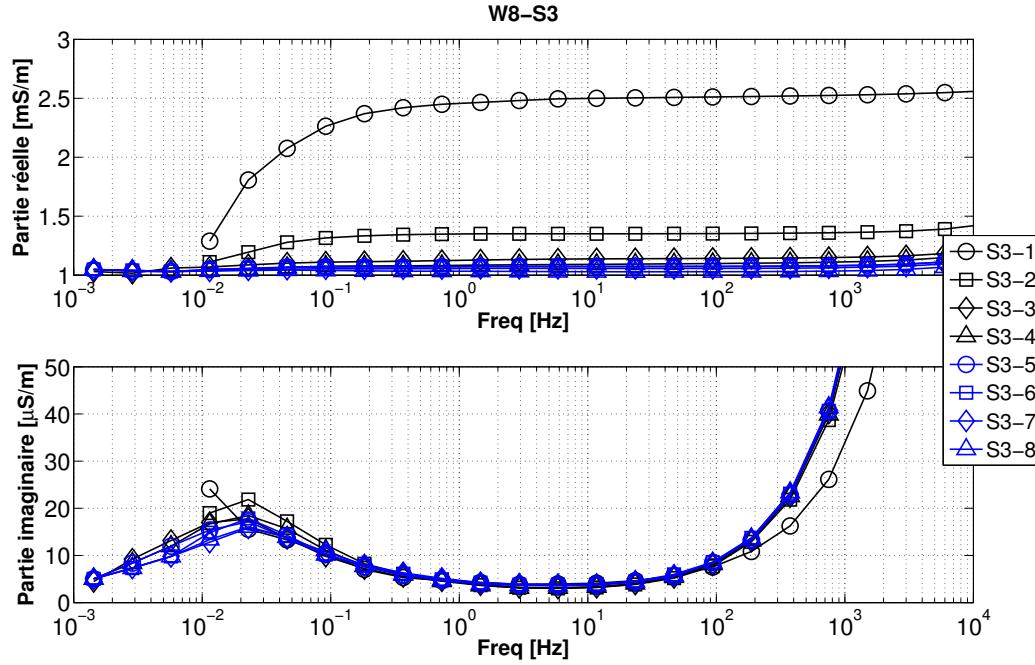


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

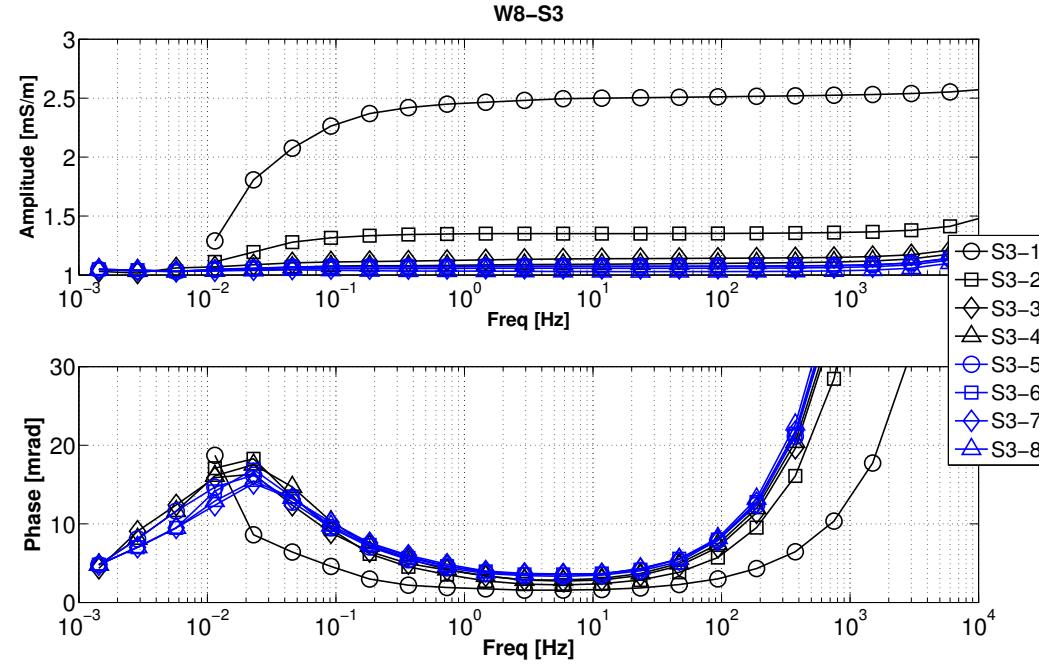


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.21 W8-S2 : 4 mesures ont été réalisées sur cet échantillon $\phi = 0.40$, $s_w = 0.30$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27 \text{ mS/m}$. les mesures 2 et 3 semblent répétables.

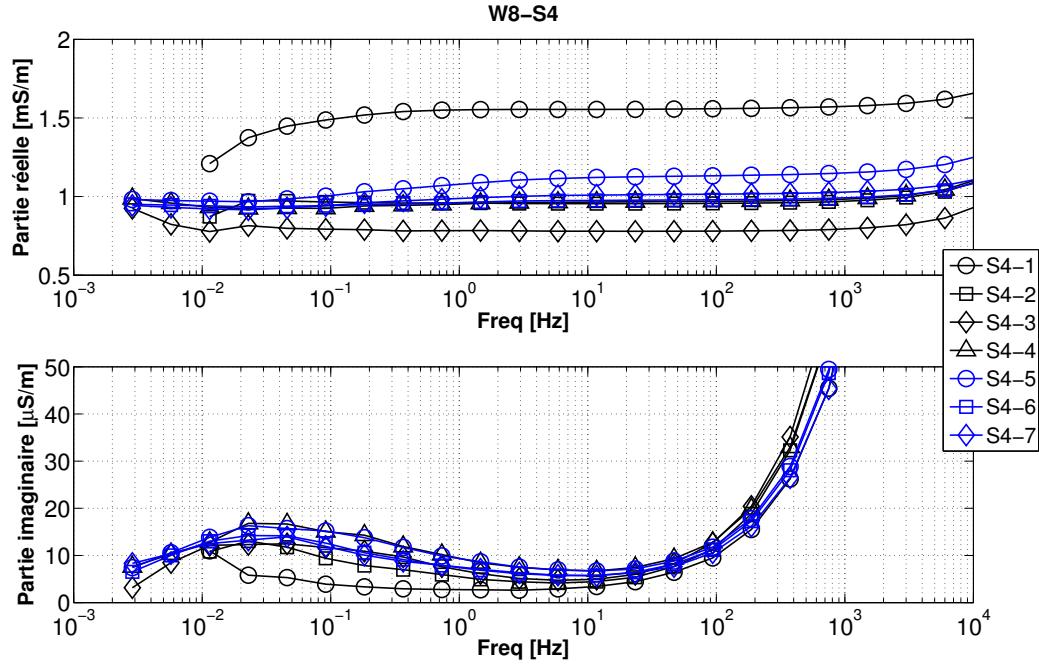


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

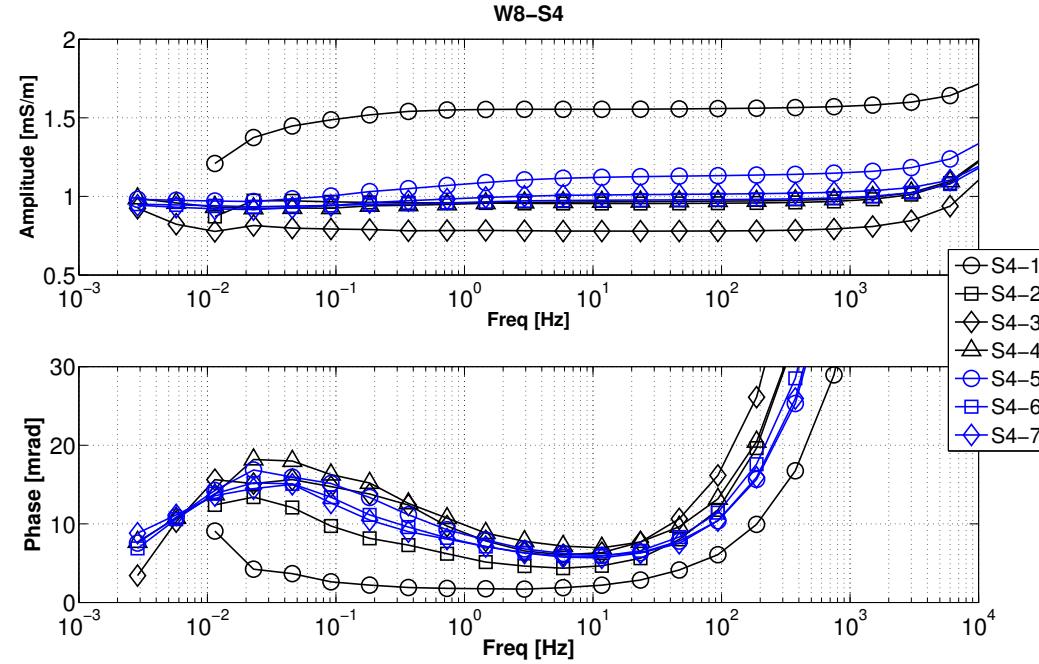


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.22 W8-S3 : 8 mesures ont été réalisées sur cet échantillon. $\phi = 0.41$, $s_w = 0.31$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27$ mS/m.

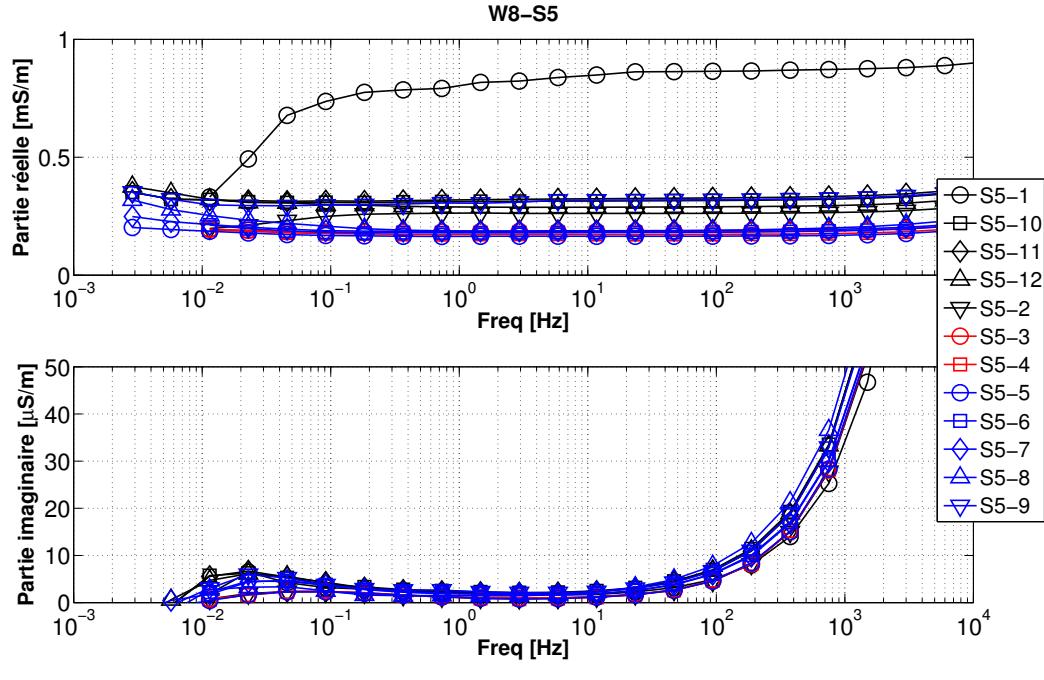


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

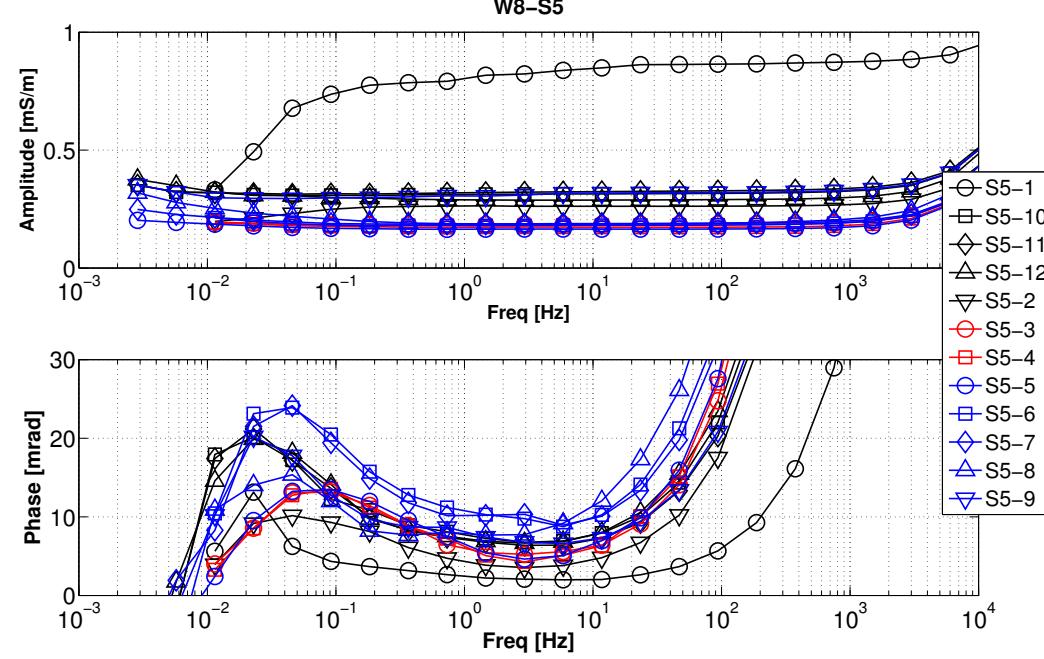


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.23 W8-S4 : 7 mesures ont été réalisées sur cet échantillon. $\phi = 0.38$, $s_w = 0.36$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27$ mS/m.

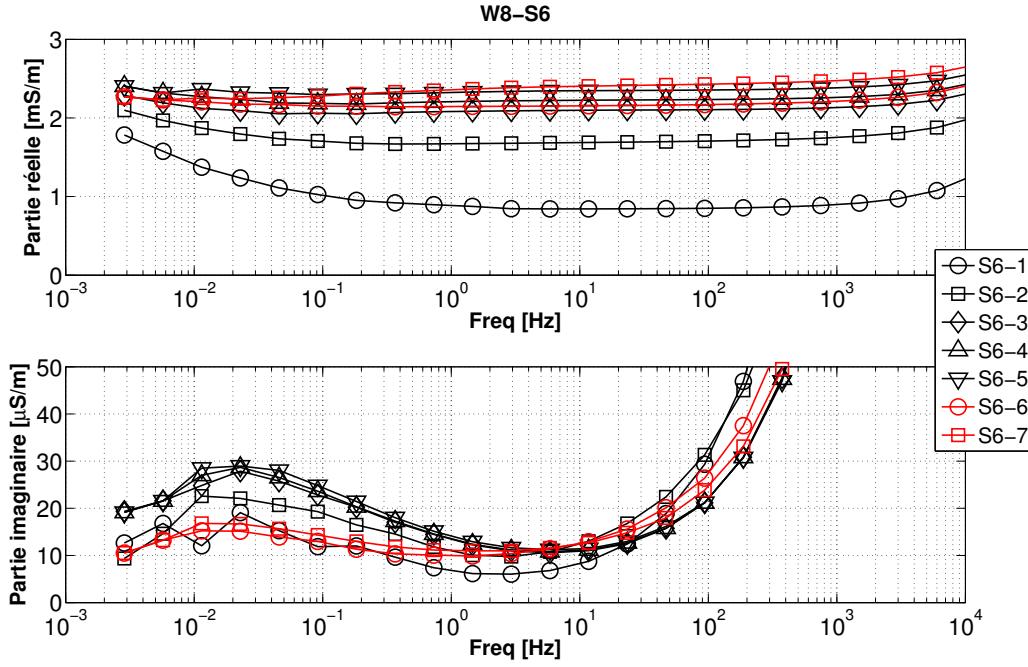


(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire

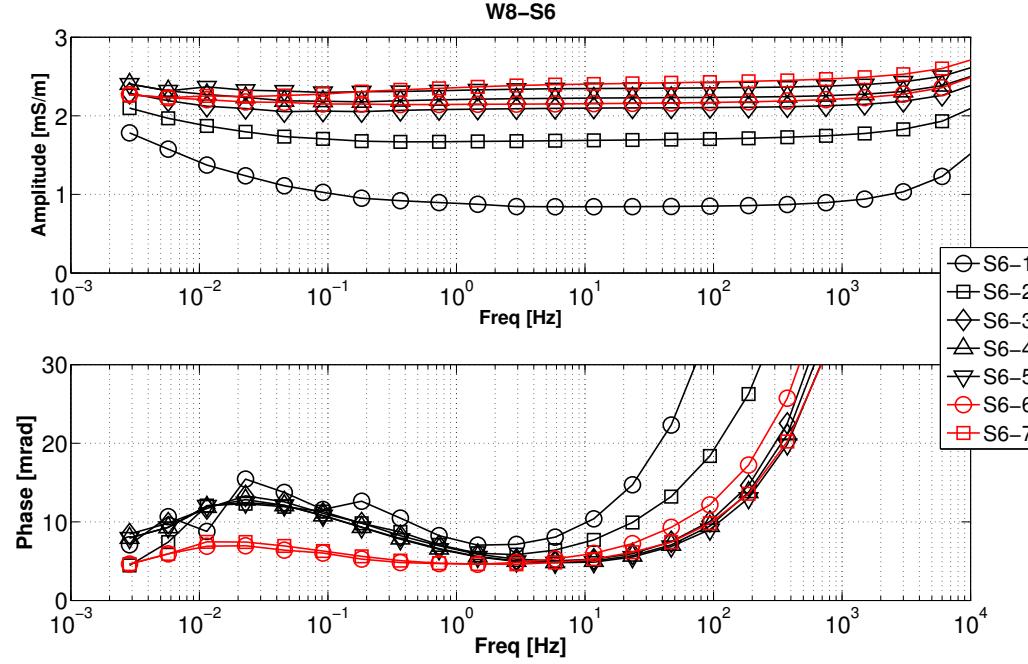


(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.24 W8-S5 : 12 mesures sur 3 jours civils ont été prises sur cet échantillon, $\phi = 0.42$, $s_w = 0.29$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27 \text{ mS/m}$. Pour distinguer les 3 périodes de mesures, les courbes bleu sont faites le premier jour, les courbes en noir le 2nd jour et les courbes en rouge, le 3ème jour.



(a) Observation en partie réelle - partie imaginaire



(b) Observation en amplitude - phase

Figure F.25 W8-S6 : 7 mesures ont été prises sur cet échantillon $\phi = 0.41$, $s_w = 0.30$, $d_0 = 300\mu\text{m}$, $\sigma_w = 27$ mS/m.

F.4.3 Synthèse

Tableau F.8 Sommaire sur les tests de conditionnement en laboratoire avant la mesure et si la stabilisation des données semble atteinte.

	nombre de mesure	conditionnement	durée totale dans la cellule	Stabilisation ?
W8-S1	7	0	44 h	non
W8-S2	4	20h	5 h	ne peut se prononcer
W4-S4	4	16h	4h	ne peut se prononcer
W8-S3	8	36h	8h	oui
W4-S5	9	16h	8h30	oui
W8-S4	7	36h	7h30	oui
W4-S6	8	24h	7h30	oui
W8-S5	12	24h	46h	ne peut se prononcer
W8-S6	7	4 jours	7h30	ne peut se prononcer

Tableau F.9 Comparaison entre les valeurs calculées de la loi d'Archie et les valeurs à 1 Hz retenues. La valeur retenue correspond à la dernière mesure sauf pour W3-S4 où la valeur de la mesure T11 a été retenue. Les valeurs théoriques d'Archie sont obtenues pour $n=m=1.3$. L'agar participe à la mesure, ce qui donne des valeurs surestimées ($\times 1.25$)

NOMS	$\sigma_w(22^\circ\text{C})$ (mS/m)	Archie (T=22) (mS/m)	Archie $\times 1.25$ (mS/m)	1Hz (retenue)(mS/m)
A1-GB1	0.188	0.0004575	0.000571877	0.33
A1-GB2	26.132	0.07927542	0.099094279	0.79
A2-GB1	26.132	0.11800193	0.147502417	0.69
A2-GB2	26.132	0.43939598	0.549244972	1.08
W3-S1	26.226	0.42555543	0.531944285	0.91
W4-S1	26.226	0.69166312	0.864578906	2.93
W4-S2	26.226	0.80934854	1.01168567	3.07
W4-S3	26.226	0.72077678	0.90097097	1.00
W8-S1	26.132	1.69118324	2.113979051	1.23
W8-S2	26.132	1.67844638	2.098057969	1.94
W4-S4	26.132	0.68373892	0.854673653	0.44
W8-S3	26.132	1.78157553	2.226969411	1.03
W4-S5	26.414	0.68707731	0.85884664	0.82
W8-S4	26.414	1.98531028	2.481637856	0.99
W4-S6	28.388	0.76109956	0.951374449	0.89
W8-S5	28.294	1.85815666	2.322695821	0.29
W8-S6	28.294	1.9061148	2.382643506	2.36

ANNEXE G DECOMPOSITION DE DEBYE

G.1 Décomposition de Debye par Nordsiek & Weller 2008

Si on écrit la résistivité complexe ρ^* selon le modèle de Debye :

$$\rho^* = \rho_0 \left(1 - m \left(1 - \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \right)$$

avec : ρ_0 la résistivité en courant continu (DC), m la chargeabilité du matériau (sans unité) et τ une période de relaxation caractéristique (en seconde). Cette résistivité est décrite pour chaque $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence (Hz). La décomposition de Debye consiste tout d'abord à normaliser la résistivité :

$$\hat{\rho} = \frac{\rho_0 - \rho^*}{\rho_0}$$

Considérons une distribution de $n \tau_k$ et de n chargeabilités, on écrit alors :

$$\Re \hat{\rho} = \sum_{k=1}^n m_k \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\Im \hat{\rho} = \sum_{k=1}^n m_k \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Les mesures sont réalisées à p fréquences, alors on peut définir la matrice A de taille $2p \times n$:

$$A = \begin{bmatrix} \frac{(\omega_1\tau_1)^2}{1 + (\omega_1\tau_1)^2} & \dots & \frac{(\omega_1\tau_n)^2}{1 + (\omega_1\tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{(\omega_p\tau_1)^2}{1 + (\omega_p\tau_1)^2} & \dots & \frac{(\omega_p\tau_n)^2}{1 + (\omega_p\tau_n)^2} \\ \frac{\omega_1\tau_1}{1 + (\omega_1\tau_1)^2} & \dots & \frac{\omega_1\tau_n}{1 + (\omega_1\tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\omega_p\tau_1}{1 + (\omega_p\tau_1)^2} & \dots & \frac{\omega_p\tau_n}{1 + (\omega_p\tau_n)^2} \end{bmatrix}$$

Soit le vecteur de chargeabilité :

$$m = \begin{vmatrix} m_1 \\ \vdots \\ m_n \end{vmatrix}$$

On a alors le système :

$$A \cdot m = \begin{vmatrix} \Re \hat{\rho}(\omega_1) \\ \vdots \\ \Re \hat{\rho}(\omega_p) \\ \Im \hat{\rho}(\omega_1) \\ \vdots \\ \Im \hat{\rho}(\omega_p) \end{vmatrix}$$

La chargeabilité est une valeur uniquement positive. On peut résoudre ce système en utilisant un algorithme d'inversion aux moindres carrés à solution non-négative, soit la fonction $m = \text{lsqnonneg}(A, Y)$ sous Matlab.

On obtient alors un spectre de chargeabilité en fonction des périodes de relaxations. La chargeabilité totale m_t est définie par :

$$\sum_{k=1}^n m_k$$

et le temps de relaxation moyen associé :

$$\tau = \exp \left(\frac{\sum_{k=1}^n m_k \ln(\tau_k)}{\sum_{k=1}^n m_k} \right)$$

La constante de relaxation informe sur la fréquence de relaxation et la chargeabilité sur l'effet capacitatif à cette fréquence. Étudier la distribution de temps de relaxation peut permettre de comprendre quels sont les éléments et l'organisation prépondérants du sol.

Nordsiek et Weller (2008) proposent quatre paramètres pour décrire le spectre :

- La chargeabilité totale m_t ;
- Le temps de relaxation moyen τ ;
- Le paramètre de non-uniformité U_τ ;
- La resistivité DC ρ_0 .

U_τ est défini de façon similaire au coefficient d'uniformité de la granulométrie :

$$U_\tau = \frac{\tau_{60}}{\tau_{10}}$$

où τ_{10} et τ_{60} sont respectivement les temps de relaxations où respectivement 10% et 60% de la chargeabilité totale sont atteints sur une courbe cumulative de chargeabilité.

L'avantage majeur de la décomposition de Debye est qu'elle permet de reconstruire presque tous les spectres.

G.2 Amélioration par Zisser *et al.* (2010b)

Zisser *et al.* (2010b) proposent de dire que la résistivité en courant continu (DC), ρ_0 est mal définie par les données et qu'en fait on utilise une résistivité apparente ρ_a pour une première décomposition. ρ_a est donc la valeur obtenue pour notre plus basse fréquence.

On normalise une première fois la résistivité :

$$\hat{\rho} = \frac{\rho_a - \rho^*}{\rho_a}$$

Et ensuite on réalise une décomposition de Debye mais de façon indépendante sur la partie réelle et imaginaire. On obtient alors deux vecteurs de chargeabilité m_R et m_I .

Zisser *et al.* (2010b) définissent alors $\rho_0 = \rho_a (1 + \sum_{k=1}^n m_{k,I} - \sum_{k=1}^n m_{k,IR})$ puis ils reprennent la décomposition de Debye avec la même procédure que (Nordsiek et Weller, 2008) (c'est à dire avec la partie réelle et imaginaire simultanément) en utilisant :

$$\rho_{norm}^* = \frac{\rho_0 - \rho^*}{\rho_0} = \rho_{norm}^r + \rho_{norm}^i$$

Cependant ils proposent d'ajouter des facteurs de pondération :

- Sur la fréquence : mais ils posent un facteur égal à 1 car ils estiment que l'erreur statistique est identique pour chaque fréquence.
- Sur la partie imaginaire :

$$w = h \frac{\sum_{k=1}^n \rho_{norm}^r}{\sum_{k=1}^n \rho_{norm}^i}$$

Avec h déterminé à partir d'un jeu de données tests et compris entre 0.3 et 0.9.

Ce qui donne le système suivant :

$$\begin{bmatrix} \frac{(\omega_1 \tau_1)^2}{1 + (\omega_1 \tau_1)^2} & \cdots & \frac{(\omega_1 \tau_n)^2}{1 + (\omega_1 \tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{(\omega_p \tau_1)^2}{1 + (\omega_p \tau_1)^2} & \cdots & \frac{(\omega_p \tau_n)^2}{1 + (\omega_p \tau_n)^2} \\ \frac{w\omega_1 \tau_1}{1 + (\omega_1 \tau_1)^2} & \cdots & \frac{w\omega_1 \tau_n}{1 + (\omega_1 \tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{w\omega_p \tau_1}{1 + (\omega_p \tau_1)^2} & \cdots & \frac{w\omega_p \tau_n}{1 + (\omega_p \tau_n)^2} \end{bmatrix} \cdot m = \begin{bmatrix} \rho_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ \rho_{norm}(\omega_p) \\ w\rho_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ w\rho_{norm}(\omega_p) \end{bmatrix}$$

ANNEXE H COMPLÉMENT CHAPITRE 5 : MESURES SUR LIMON NATUREL ET TRAITÉ

H.1 Validation du montage au LRR

Par rapport aux mesures réalisées sur les premiers échantillons à l'EPM, on applique trois changements au montage :

- Utilisation exclusive des électrodes DE : les électrodes sont des fils d'argent plongés préalablement dans de l'eau de Javel pendant une nuit. Elles sont en contact avec l'agar sur une longueur de 4 cm. Au début de la série d'expérimentation, leur diamètre est de 1 mm (fil d'argent neuf). Lorsqu'un doute est émis sur la qualité du contact, elles sont polies et trempées dans l'eau de javel à nouveau. Ceci est arrivé à quelques reprises au cours des 8 semaines. Le diamètre final de l'électrode est donc réduit au cours de l'expérimentation mais cela n'a pas semblé augmenter la résistance de contact de façon significative.
- Le gel utilisé est fabriqué à partir de poudre d'agar noble de Sigma Aldrich¹. Cet agar est non-nutritif. Une phase de suivi est réalisée en préliminaires (Annexe H) pour s'assurer que le gel résultant possède les mêmes propriétés que les mélanges étudiés auparavant. Ce suivi sert aussi à prendre en main le système et à tester le contact électrodes/agar.
- Le contact électrique entre le gel contenu dans les chambres de la cellule et l'échantillon est réalisé par des tranches d'agar changées à chaque échantillon. Contrairement à la mise en place précédente (Chapitre 4) où les échantillons remplissaient entièrement l'étui de 105 mm de longueur, ces échantillons compactés mécaniquement font 100 mm de longueur et laissent un vide de 5 mm dans l'étui. Dans les tests préliminaires, on a considéré l'utilisation de compresses et membranes avant de se tourner vers les tranches d'agar : peu chères et adaptables.

H.1.1 Suivi du gel

Le mélange est composé de 4 g/100 mL de poudre d'agar et d'eau du robinet à 68.5 mS/m. Le suivi sur 8 jours montre une évolution similaire à celle observée pour les mélanges précédents (Figure H.1). La phase est bien inférieure à 1 mrad pour des fréquences inférieures à 1 kHz

1. www.aldrich.de

et donc le gel est bien non-polarisable. Le mélange évolue d'une conductivité de 79.5 mS/m à 88.8 mS/m soit une variation d'environ 1 mS/m/jour. La variation visible entre 1 et 3 mHz semble se résorber à partir du second jour de mesure.

Pour ce suivi, la température de l'enceinte était réglée à 18.3 °C². Le dernier jour, on a augmenté la température de l'enceinte à 20 °C. On évalue l'effet du changement de température (Figure H.2). Considérant la formule $\sigma(T) = \sigma(T_0)(1 + \alpha(T - T_0))$, on trouve avec les 2 points de mesure disponibles (Mesures J8-18.3°C et J8-20.2°C de la figure H.2) : $\alpha = 0.019\text{°C}^{-1}$. Ceci est consistant avec les valeurs de α pour des fluides (Revil et Glover, 1998; Zisser *et al.*, 2010a). À 20 °C, la conductivité de l'agar semble augmenter plus vite dans le temps. Cette constatation est faite sur deux points de mesure et n'est pas nécessairement représentative. Cependant toutes nos observations montrent que la conductivité de l'agar évolue linéairement avec la température, il apparaît normal que sa variation de conductivité dans le temps sera plus élevée avec l'augmentation de la température.

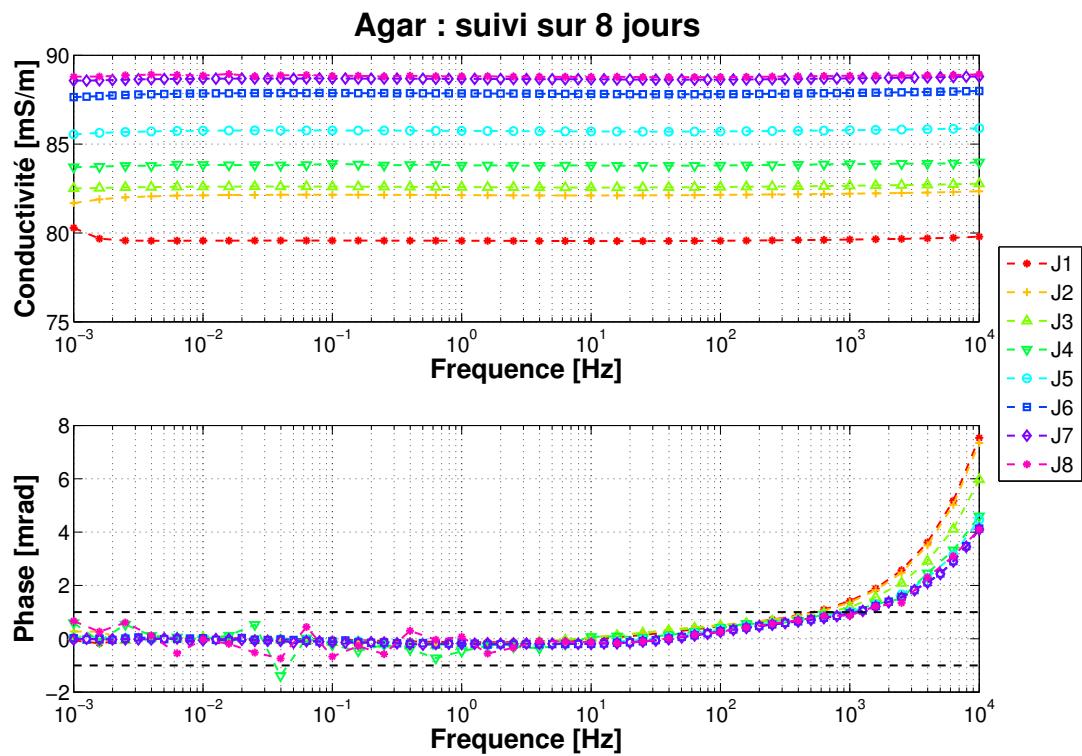


Figure H.1 Suivi de l'agar sur 8 jours. Les mesures montrées pour les jours 1 et 4 ont été faites avec une tension de 0.1 V, d'où l'observation de bruit sur la phase.

2. Au début du suivi un autre test était mené dans l'enceinte qui nécessitait une température de 18.3 °C

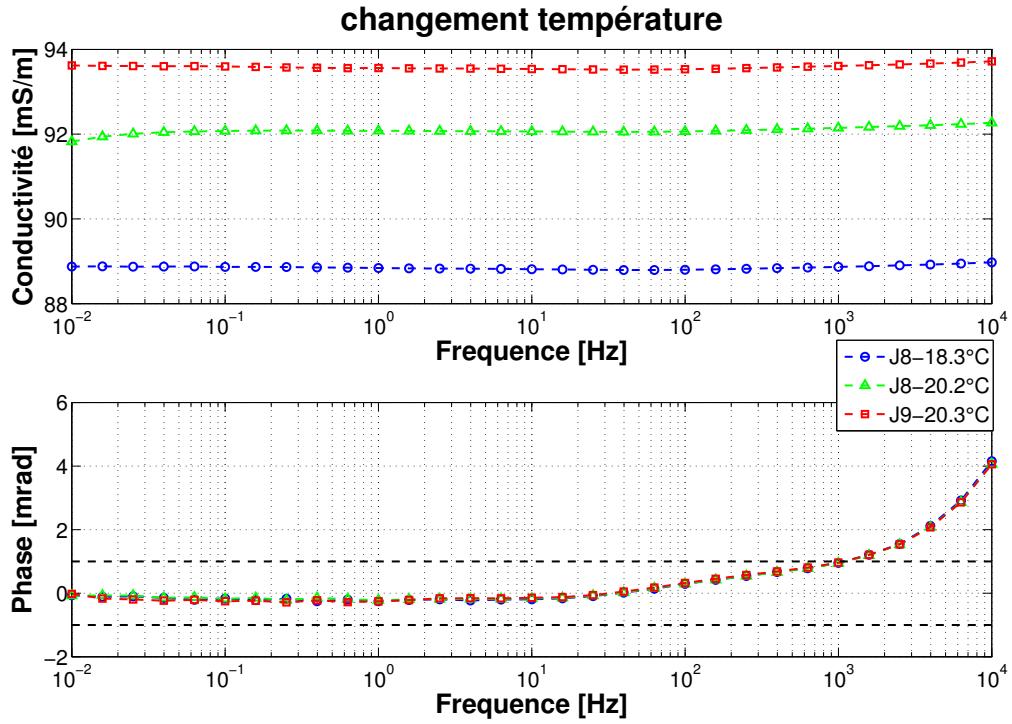


Figure H.2 Passage de 18°C à 20 °C. Entre les mesures J8-20.2°C et J9-20.3°C, l'écart en amplitude est de 1.5 mS/m. Cette forte différence peut s'expliquer par le fait que l'agar n'avait peut-être pas complètement atteint l'équilibre thermique à 20.2 °C dans la cellule.

Au début du suivi, la cellule pèse 2868.5 g contre 2866.4 à la fin. La masse d'agar étant d'environ 650 g dans la cellule, cela signifie qu'il y a perte de masse de moins de 1 %. Sur toute la période de suivi, la résistance de contact R_{MN} est inférieure à 10 kΩ. L'utilisation des électrodes sèches ne semble pas être une contrainte.

Ce suivi permet aussi de prendre en main le PSIP. Le temps de la mesure dépend du nombre de fréquences par décade et du nombre de périodes par mesure. On arrête notre choix à 5 fréquences par décade³. Dans certaines circonstances, on réalisera des mesures à 10 fréquences par décade. Ces mesures prennent 9 h et sont exclusivement réalisées la nuit. On souhaite obtenir une densité de courant inférieure à 0.01 Am⁻² (Vanhala et Soininen, 1995; Kemna *et al.*, 2012). L'impédance mesurée est autour de 750-850 Ω lors des mesures sur l'agar. Si on applique une différence de tension de 0.1 V alors la densité de courant d'environ 0.06 Am⁻², mais le rapport signal-bruit semble trop faible comme le montre la figure H.3. Zimmermann *et al.* (2008) n'observent pas d'effets non linéaires jusqu'à une densité de courant de 2 Am⁻² et les mesures à 1 V (soit 0.6 Am⁻²) ne montrent pas d'effet particulier non plus. On choisit donc d'appliquer une différence de tension de 1 V entre les électrodes d'injection.

3. 4h de mesure entre 1 mHz et 10 kHz dont 30 minutes entre 10 mHz et 10 kHz

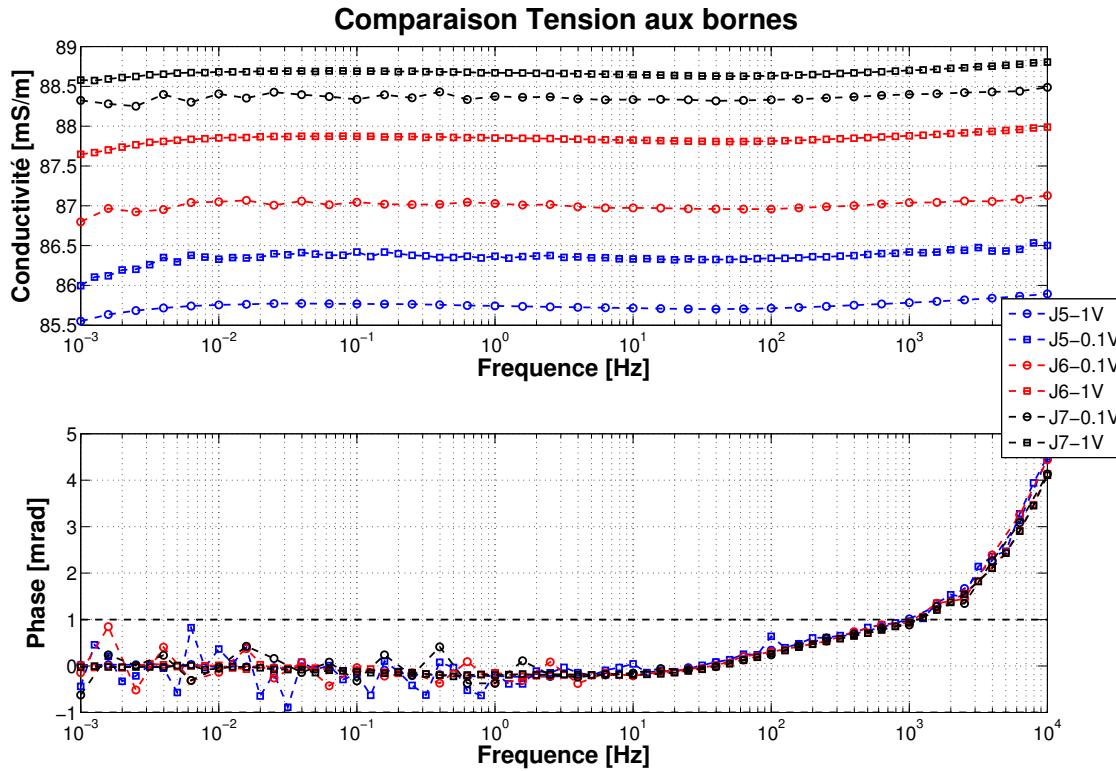


Figure H.3 Comparaison entre les mesures avec une tension de 1 V et de 0.1 V. Les courbes à 0.1 V montrent un bruit plus fort.

H.1.2 Reproductibilité du mélange d'agar

Au début de chaque série d'échantillon, le gel d'agar est renouvelé dans la cellule sur la même base d'eau du robinet et d'agar noble. La conductivité de l'eau du robinet varie faiblement entre 67 et 70 mS/m. Les gels montrent une conductivité similaire (Figure H.4) ce qui confirme la reproductibilité du protocole de fabrication de l'agar. L'agar utilisé pour les sols naturels (agar-solNT dans la figure H.4) et l'agar utilisé pour les sols traités (agar-solT dans la figure H.4) sont faits avec de l'eau du robinet dont la conductivité est respectivement 69,9 mS/m et 67,4 mS/m.

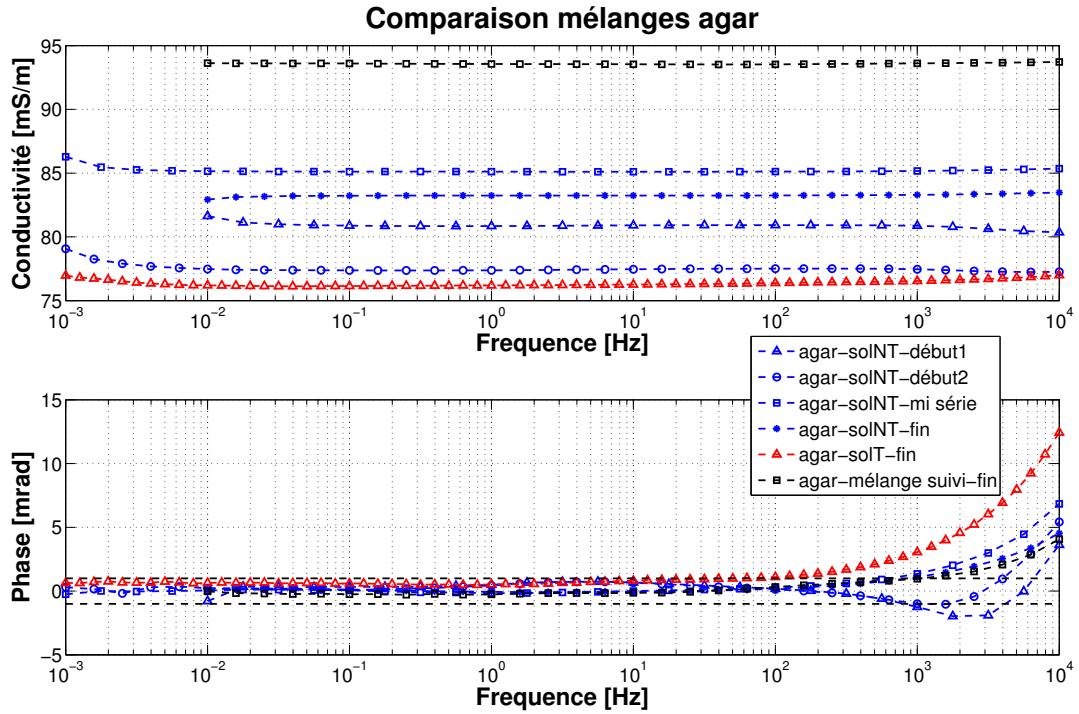


Figure H.4 Comparaison entre les différents mélanges d'agar réalisés. Dans la première journée de fabrication, l'agar utilisé pour les échantillons naturels (agar-solNT) montre un déphasage aux hautes fréquences qui se résorbe dans la première journée.

H.1.3 Contact agar-échantillon

Les échantillons font 10 cm de longueur et ils sont mis en place dans des éprouvettes de 10.5 cm (contrainte due à la presse mécanique). Il faut combler l'espace pour assurer le contact électrique, et ce, sans induire de polarisation supplémentaire. Dans un premier temps, on a envisagé l'utilisation de compresses médicales ou une membrane géotextile pour assurer le contact entre le gel et l'échantillon. De cette façon, on empêcherait la perte de particules solides sur le gel en place dans la cellule. Ceci était précédemment réalisé par des membranes en nylon (et ce n'était pas efficace). Pour assurer la conduction électrique, les membranes et les compresses doivent être saturées en eau avant la mesure. On choisit l'échantillon N15 pour tester la mise en place. La figure H.5 expose ces premiers résultats. Dans les deux cas, les mesures semblent très répétables. On a tout d'abord essayé les compresses puis les membranes. On observe un changement radical de la forme de la phase entre l'utilisation des compresses et des membranes. Ceci est probablement du à l'augmentation de la saturation par les membranes saturées en électrolyte.

Par la suite, on choisit d'utiliser des tranches d'agar pour assurer le contact. Ceci n'introduit pas d'effet en fréquence⁴. Les tranches sont remplacées entre chaque échantillon. De cette façon l'agar contenu dans la cellule reste propre.

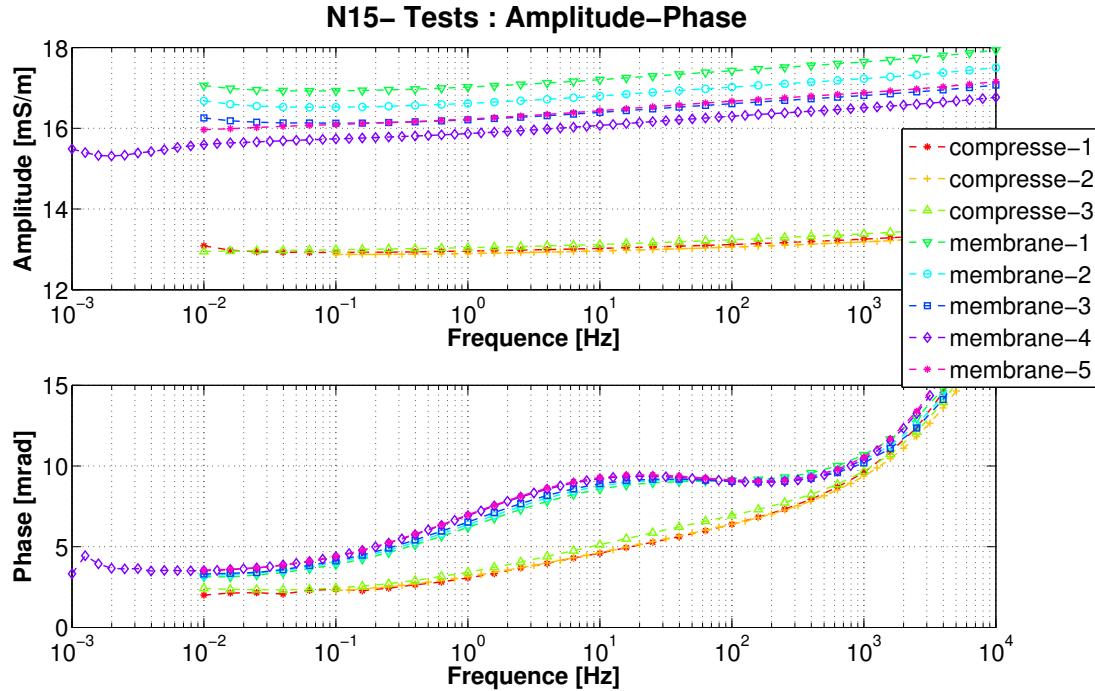


Figure H.5 Premiers tests avec l'échantillon N15. Le but était de déterminer si l'usage de compresses ou de membranes pouvait être fait. $\phi = 0.35$, $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

4. Ceci a été validé avec un échantillon d'agar

H.2 Echantillons naturels

H.2.1 Mesures par échantillons

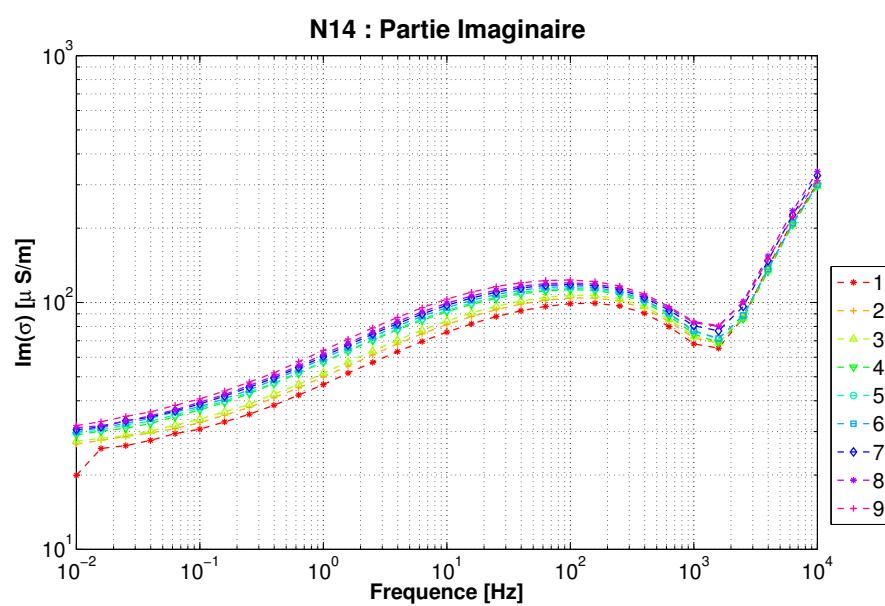
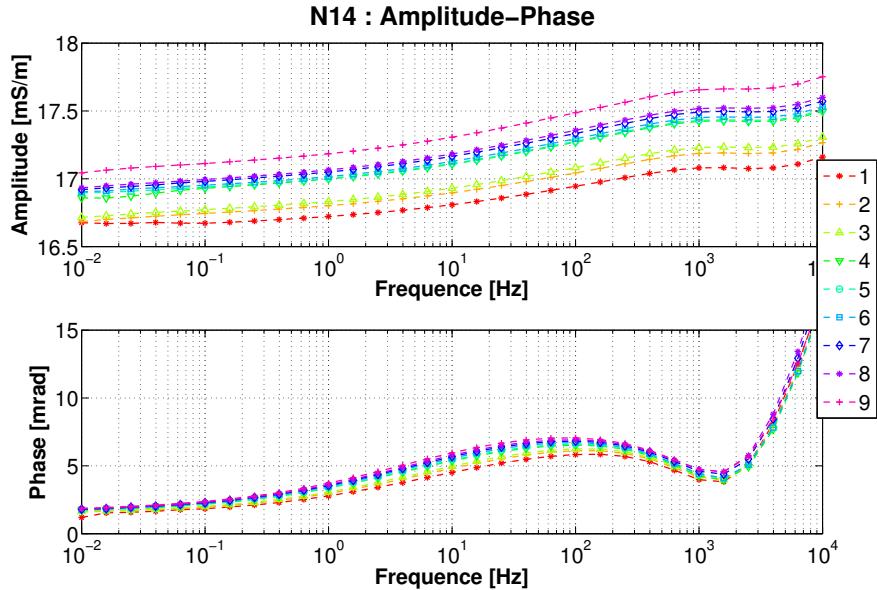
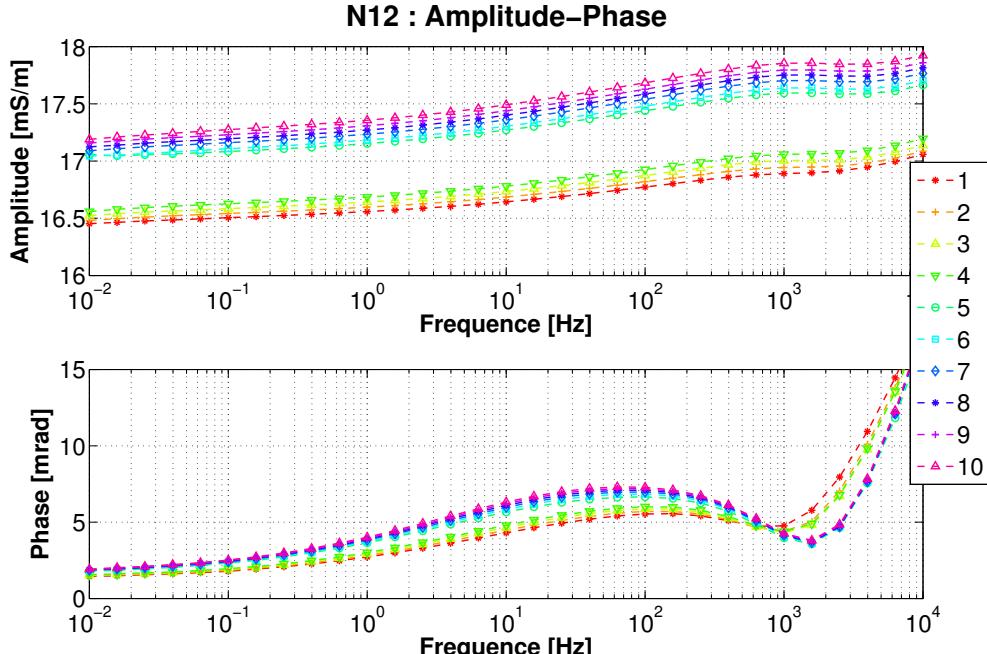
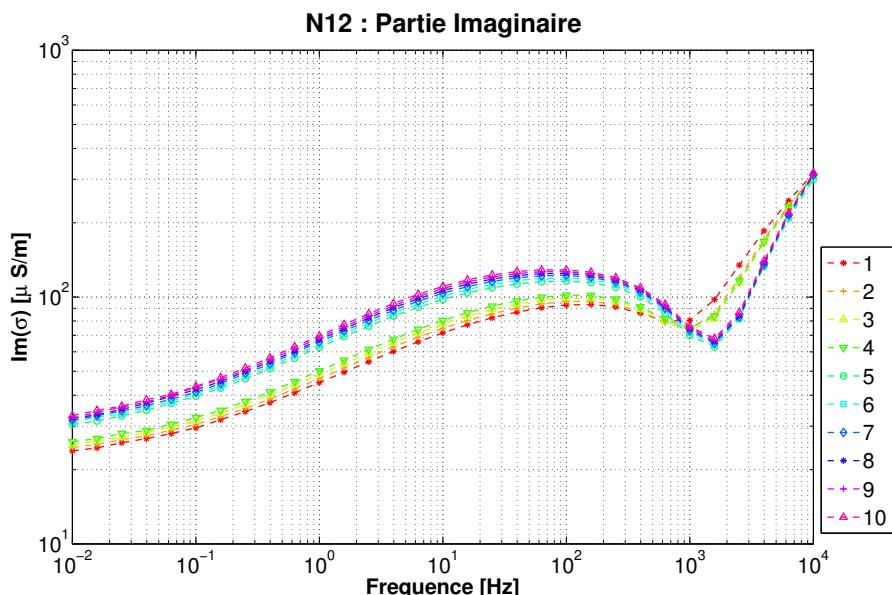


Figure H.6 Échantillon N14 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.75$ et $w = 16.41$ soit $\phi = 0.35$, $s_w = 0.82$. La saturation lors de la mesure varie entre $s_w = 0.77$ à $s_w = 0.84$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

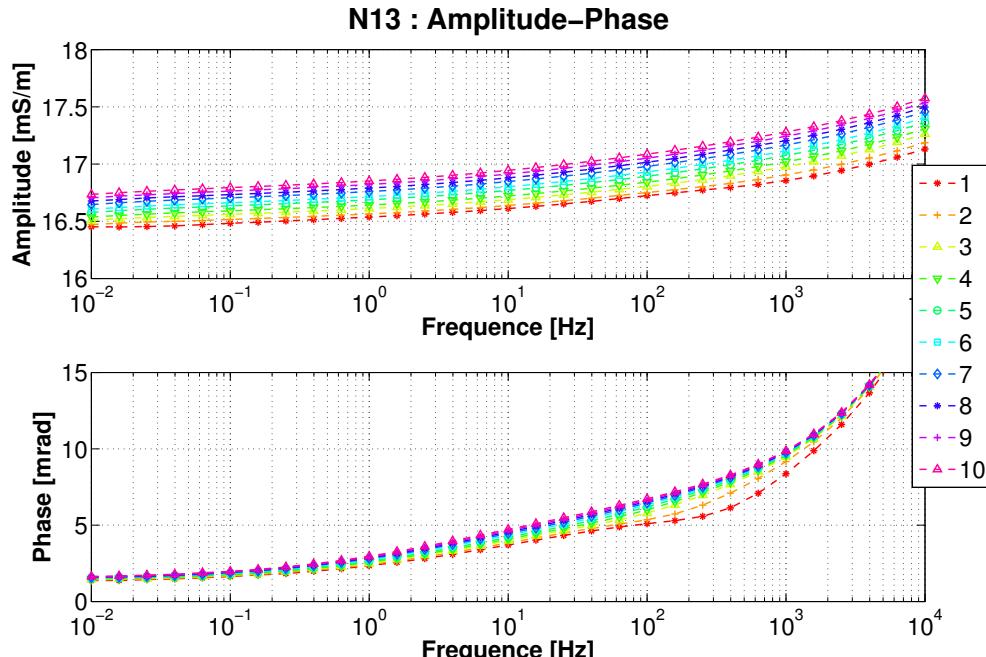


(a)

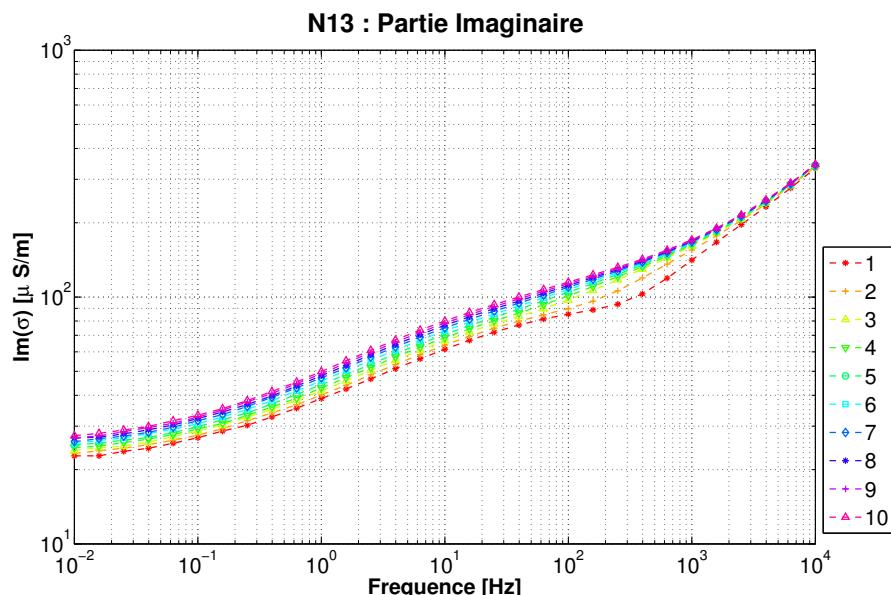


(b)

Figure H.7 Échantillon N12 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.75$ et $w = 16.41$ soit $\phi = 0.35$, $s_w = 0.82$. La saturation lors de la mesure varie entre $s_w = 0.77$ à $s_w = 0.86$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$. La cellule a été resserrée entre la mesure 4 et 5, ce qui explique l'augmentation de la conductivité (meilleur contact et transmission d'électrolyte du gel à l'échantillon).

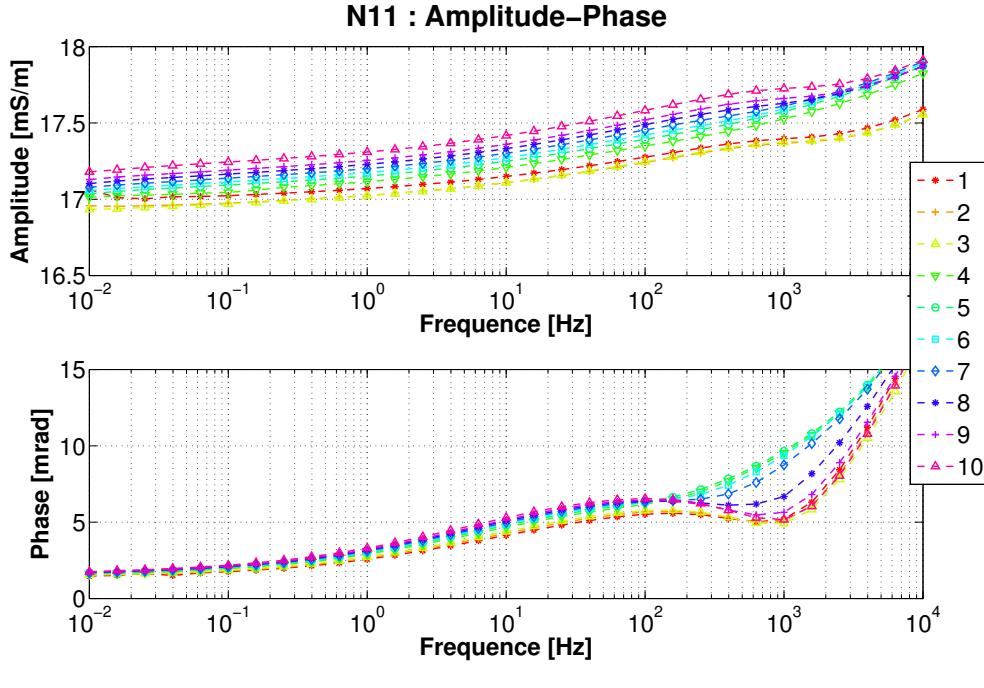


(a)

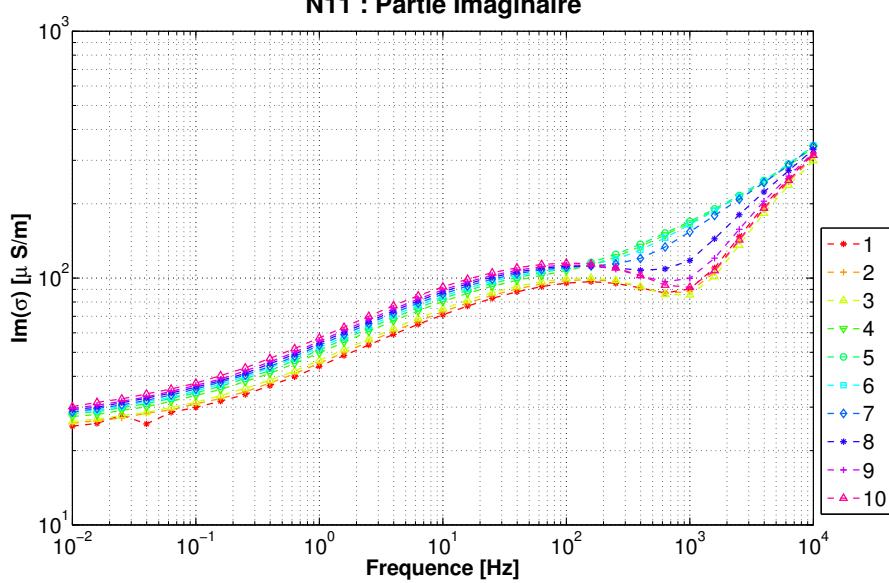


(b)

Figure H.8 Échantillon N13 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.77$ et $w = 16.52$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.85$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.79$ à $s_w = 0.83$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

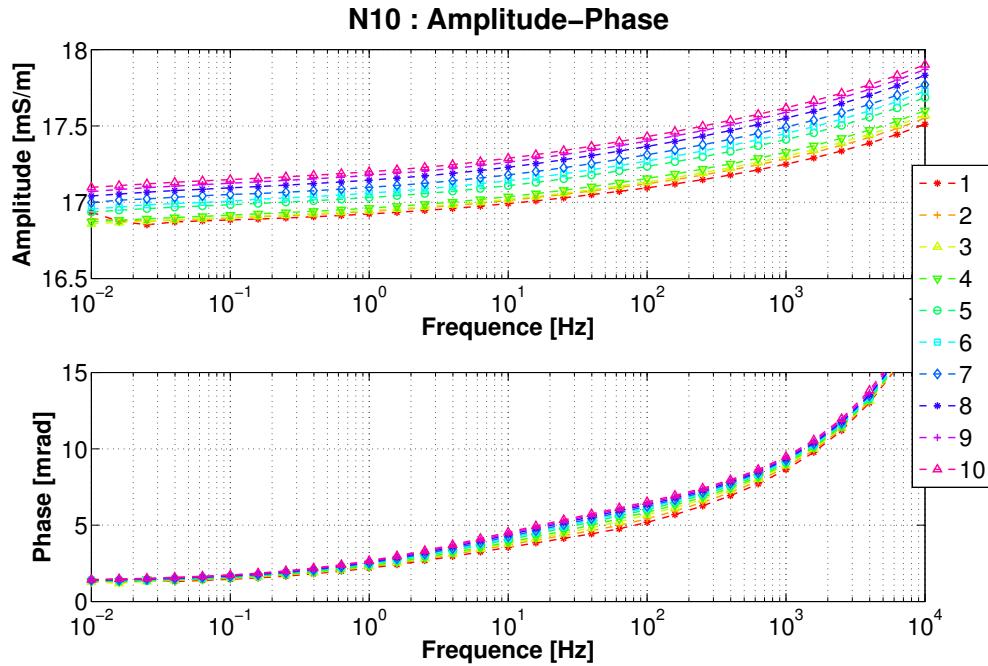


(a)

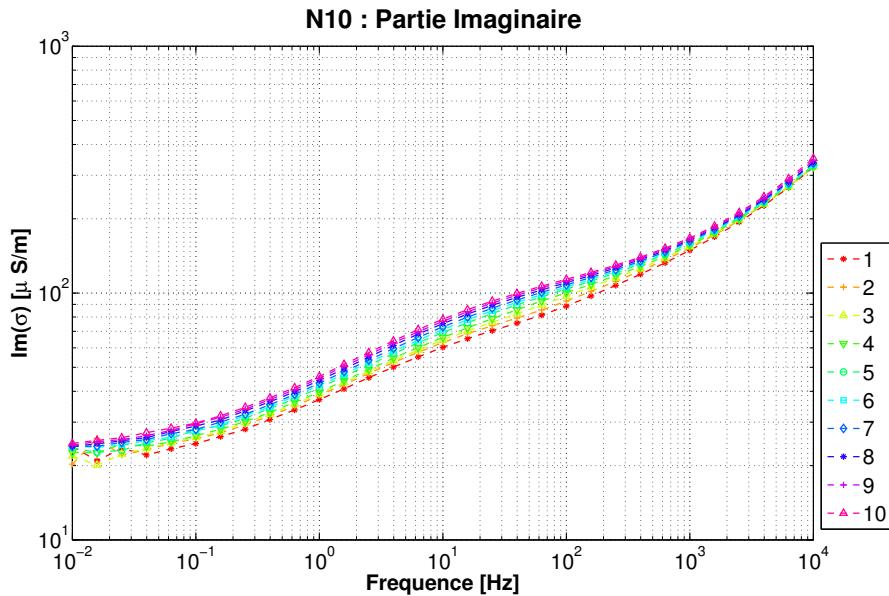


(b)

Figure H.9 Échantillon N11 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.77$ et $w = 16.52$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.85$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.80$ à $s_w = 0.85$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

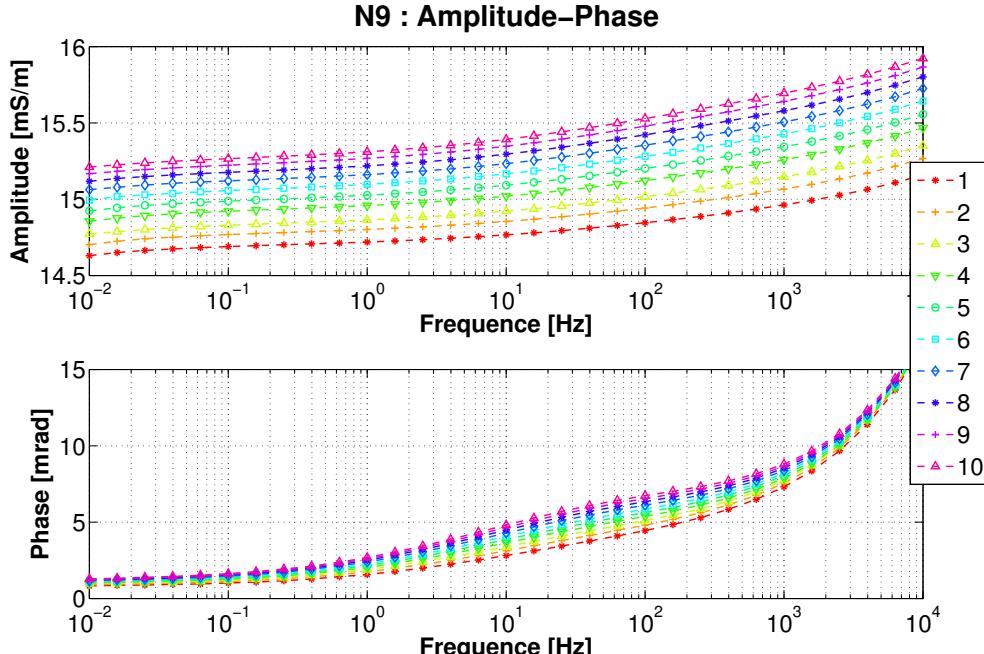


(a)

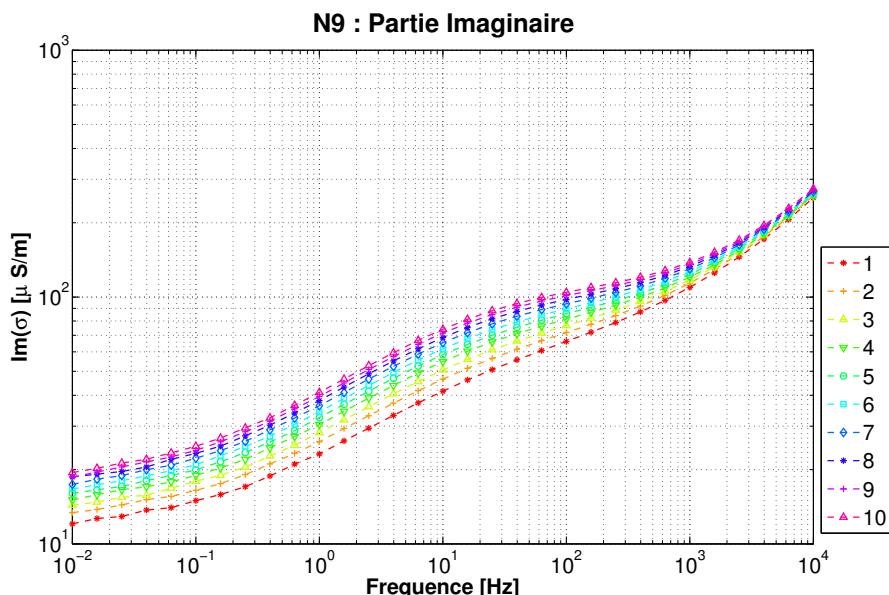


(b)

Figure H.10 Échantillon N10 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.77$ et $w = 16.52$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.85$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.74$ à $s_w = 0.80$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

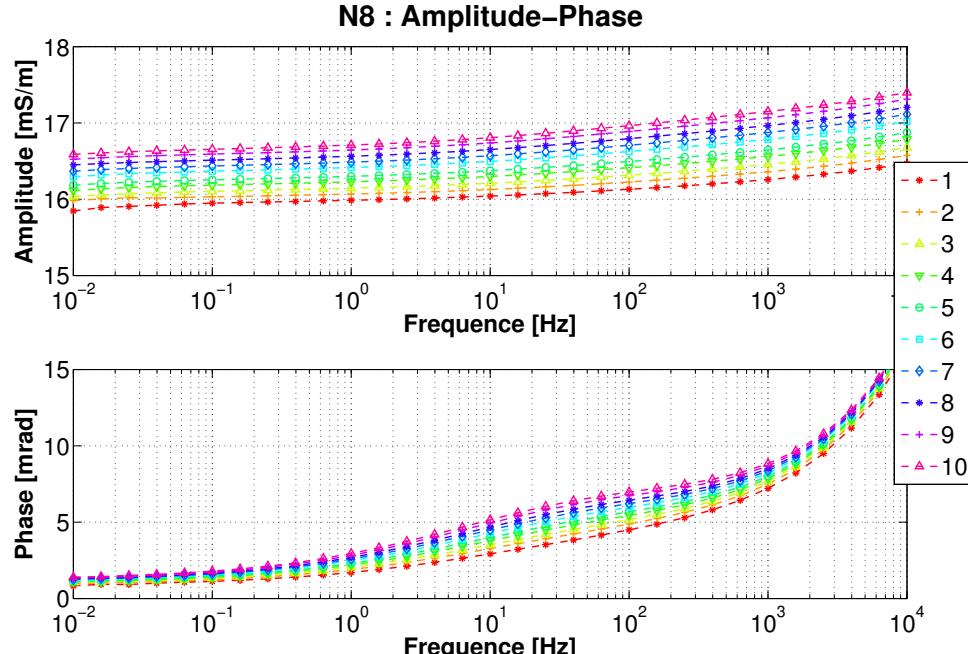


(a)

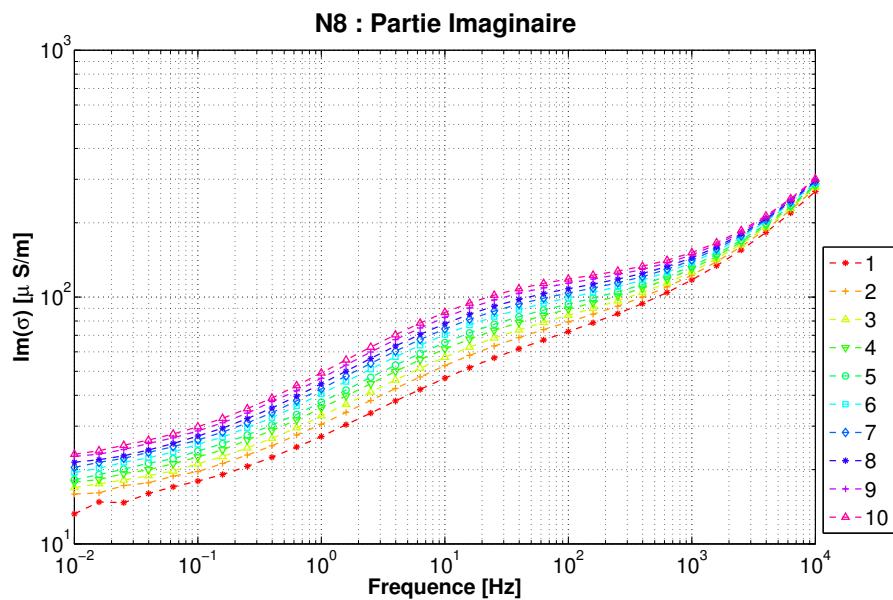


(b)

Figure H.11 Échantillon N9 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.74$ et $w = 13.94$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.68$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.65$ à $s_w = 0.73$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

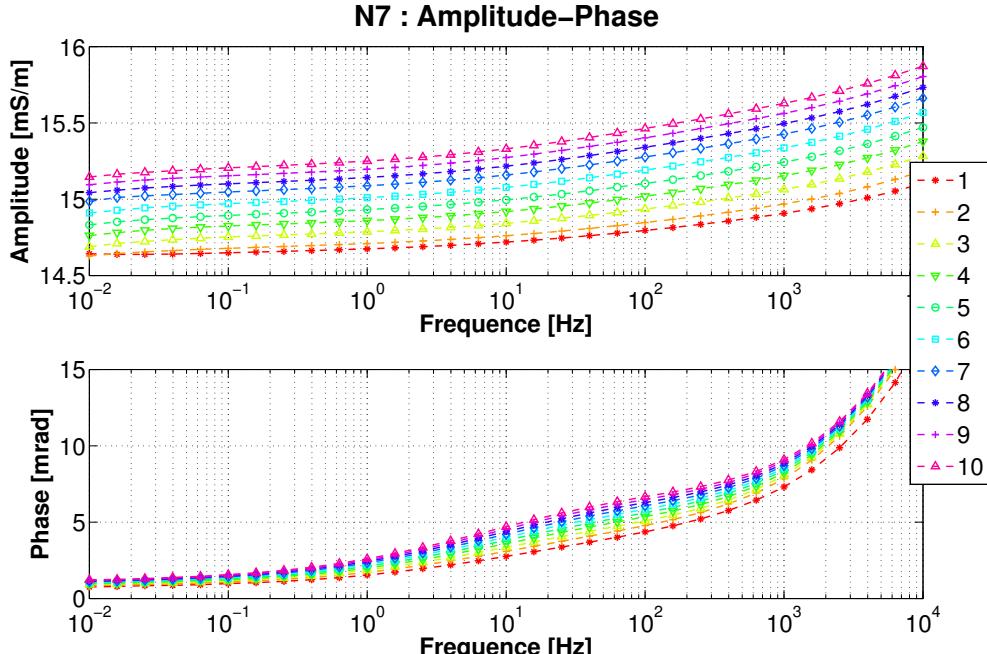


(a)

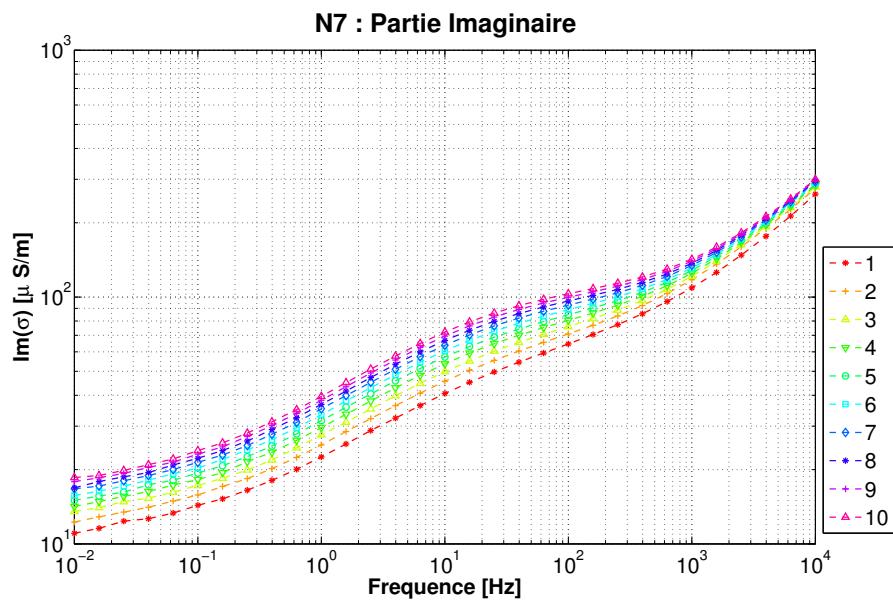


(b)

Figure H.12 Échantillon N8 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.74$ et $w = 13.94$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.68$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.65$ à $s_w = 0.74$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

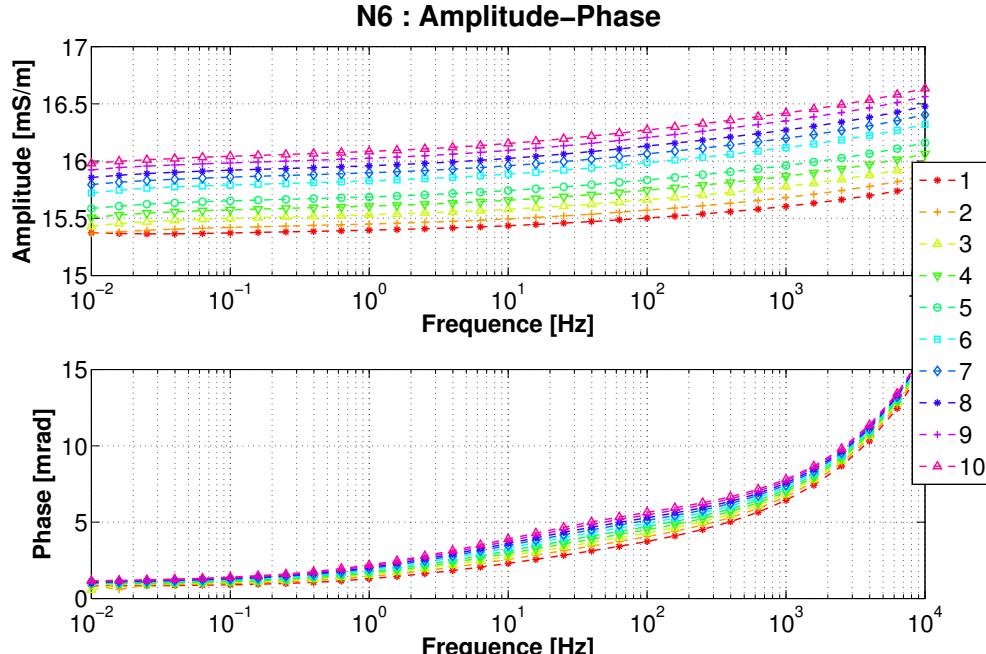


(a)

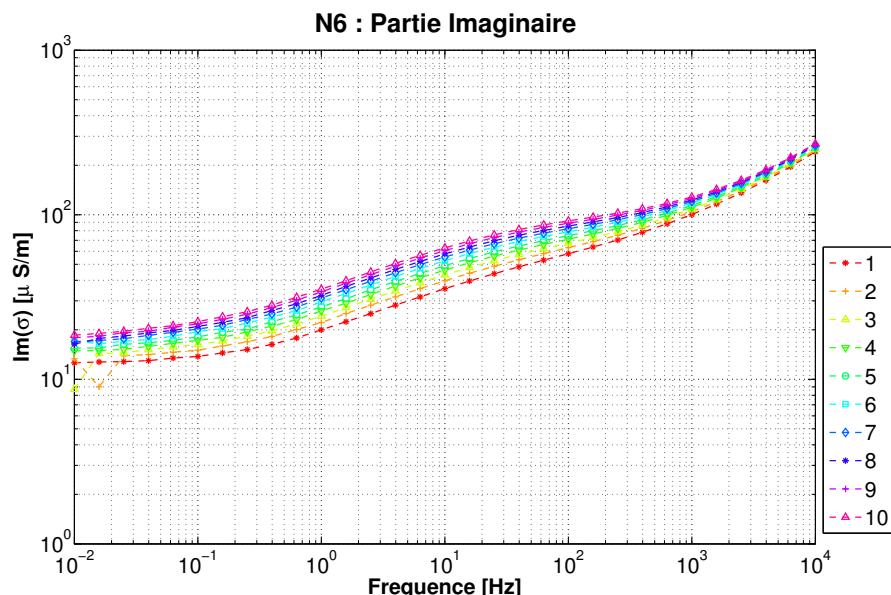


(b)

Figure H.13 Échantillon N7 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.74$ et $w = 13.94$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.68$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.63$ à $s_w = 0.72$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

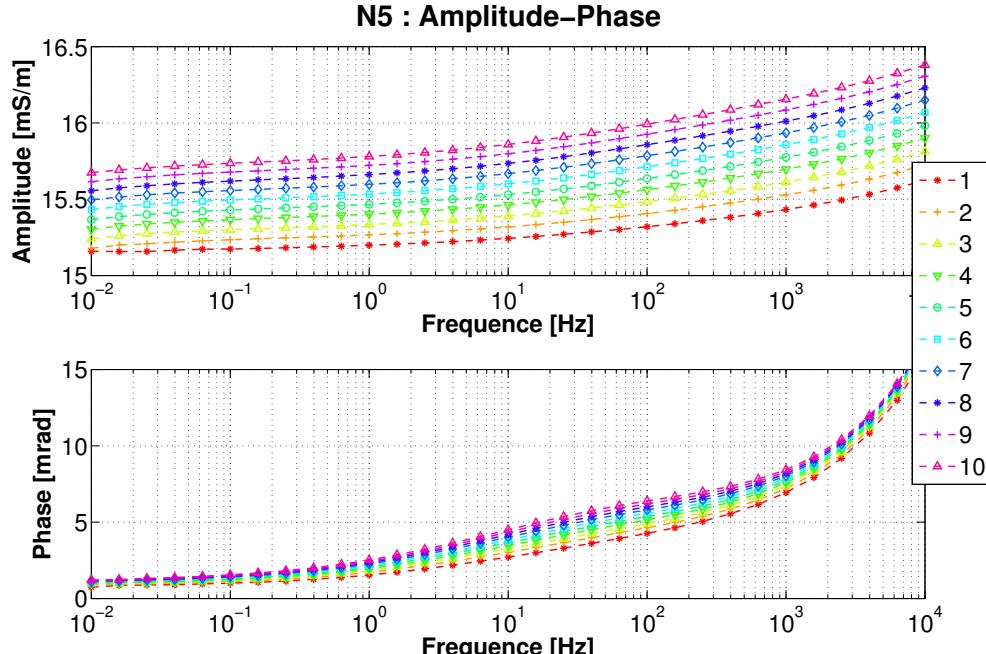


(a)

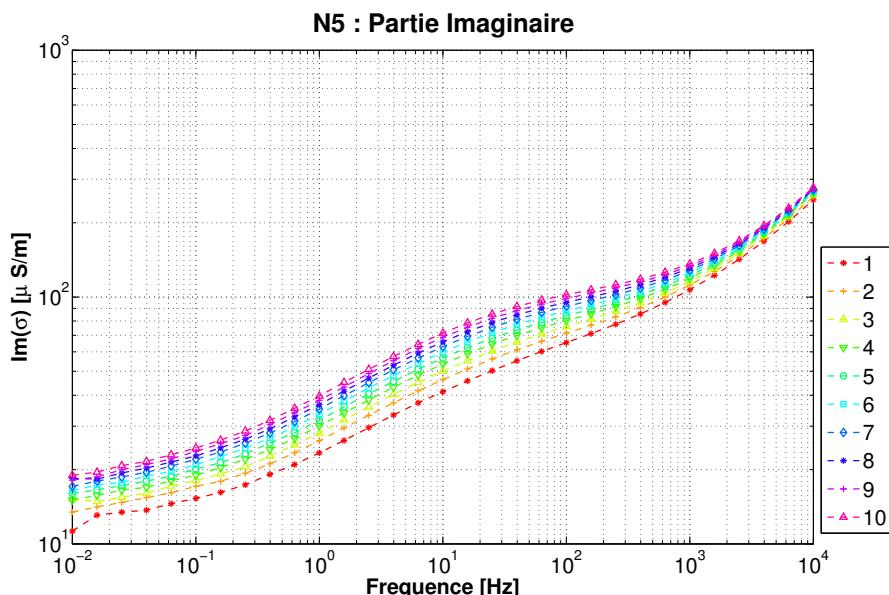


(b)

Figure H.14 Échantillon N6 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.77$ et $w = 13.47$ soit $\phi = 0.34$ et $s_w = 0.69$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.64$ à $s_w = 0.71$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

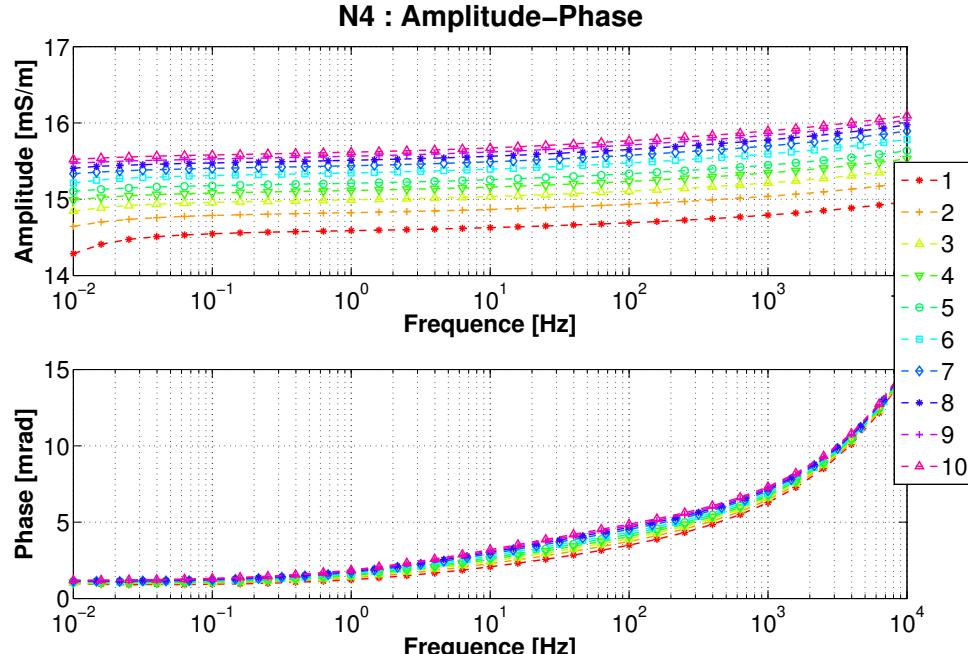


(a)

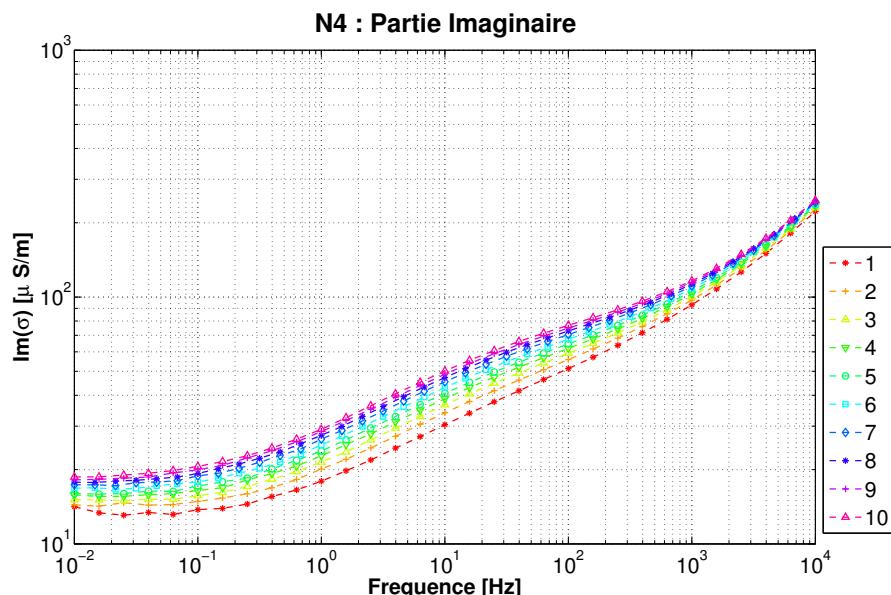


(b)

Figure H.15 Échantillon N5 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.77$ et $w = 13.47$ soit $\phi = 0.34$ et $s_w = 0.69$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.65$ à $s_w = 0.74$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

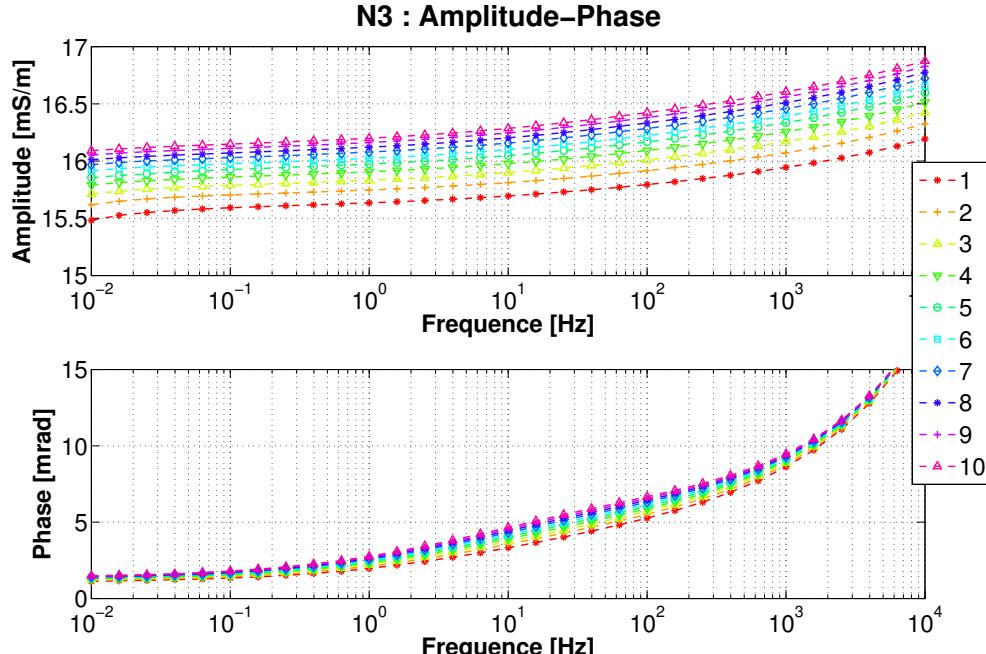


(a)

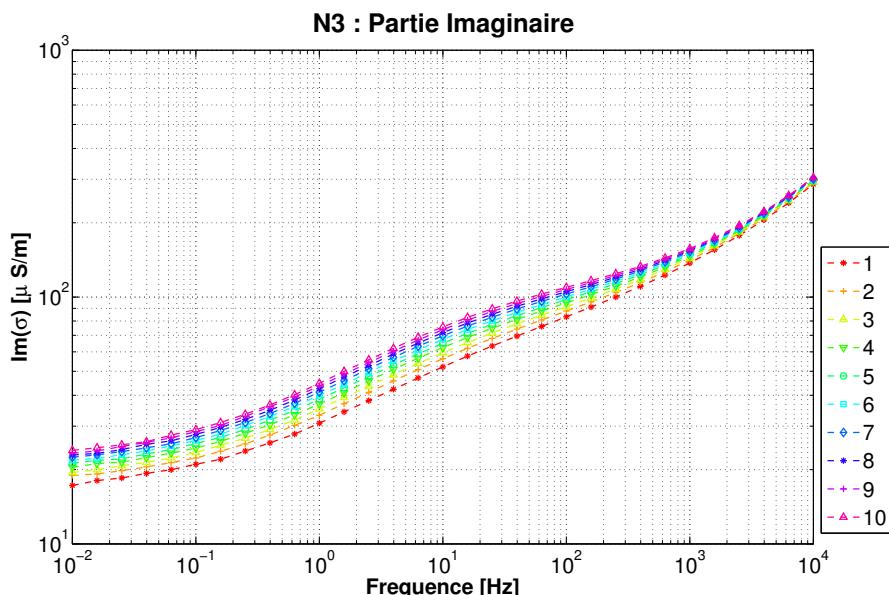


(b)

Figure H.16 Échantillon N4 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.77$ et $w = 13.47$ soit $\phi = 0.34$ et $s_w = 0.69$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.65$ à $s_w = 0.70$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

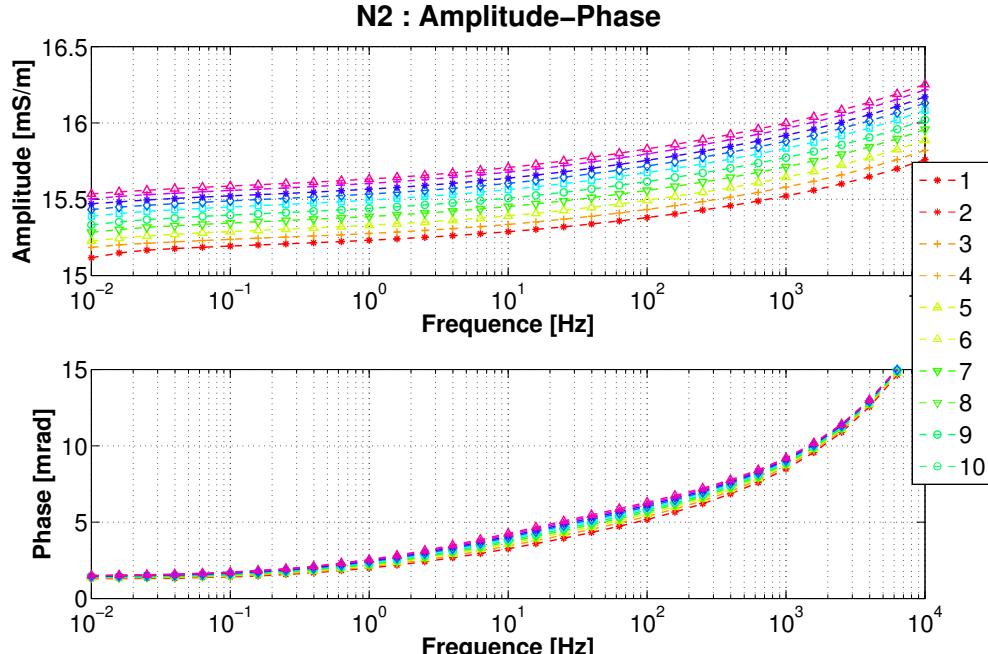


(a)

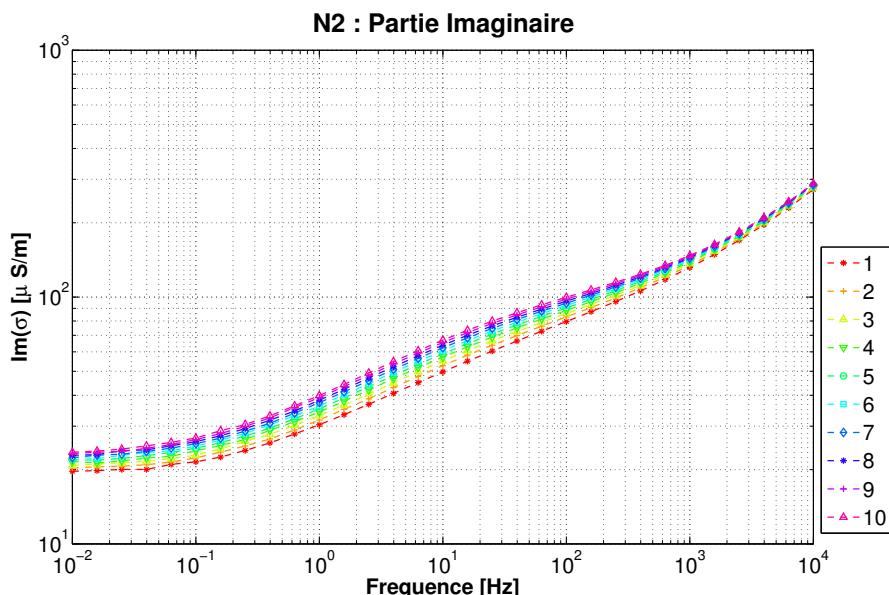


(b)

Figure H.17 Échantillon N3 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.76$ et $w = 15.67$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.79$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.75$ à $s_w = 0.80$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

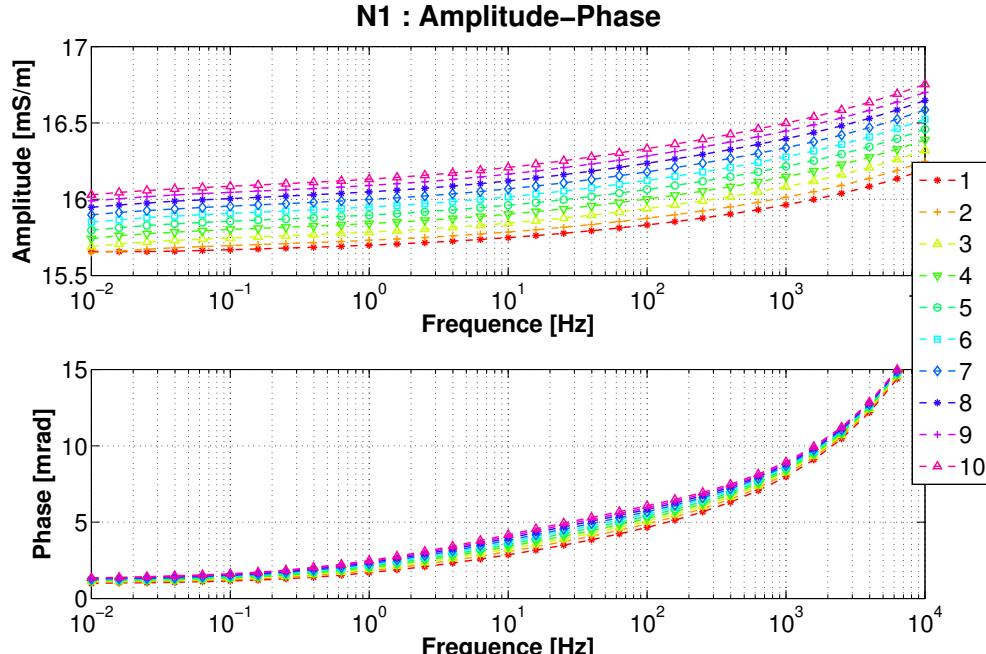


(a)

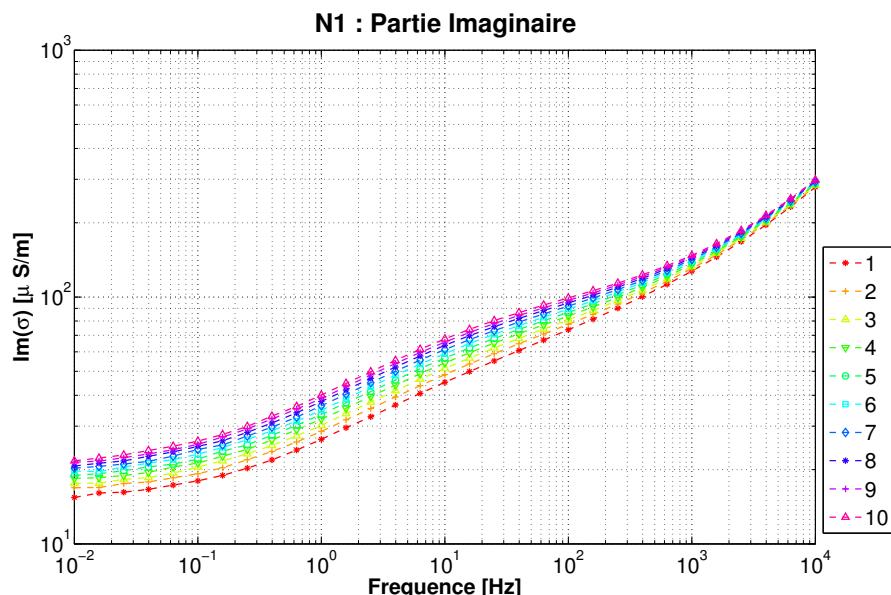


(b)

Figure H.18 Échantillon N2 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.76$ et $w = 15.67$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.79$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.76$ à $s_w = 0.80$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.



(a)



(b)

Figure H.19 Échantillon N1 : Estimation de mise en place : $\gamma_d = 1.76$ et $w = 15.67$ soit $\phi = 0.35$ et $s_w = 0.79$. La saturation au moment de la mesure varie entre $s_w = 0.73$ à $s_w = 0.78$. $d_{50} = 20\mu\text{m}$, $\sigma_w = 70\text{mS/m}$.

H.2.2 Décomposition de Debye

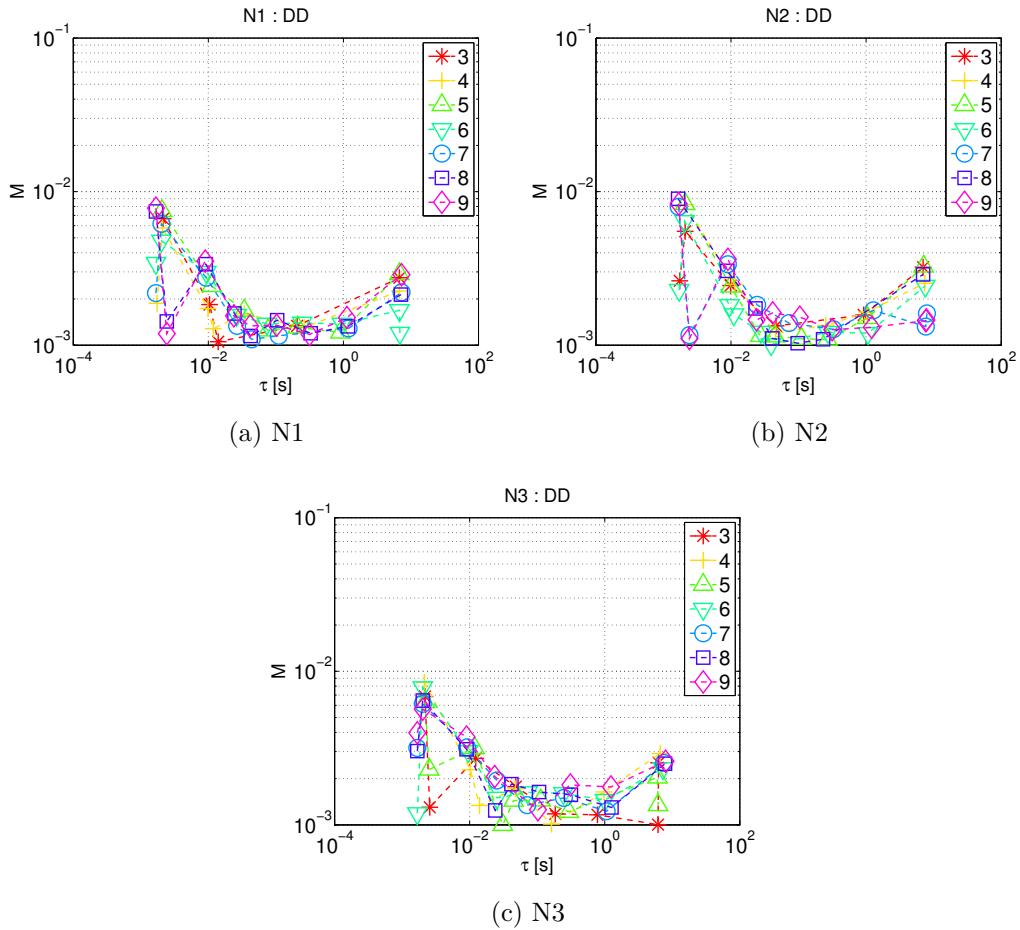


Figure H.20 Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 1.

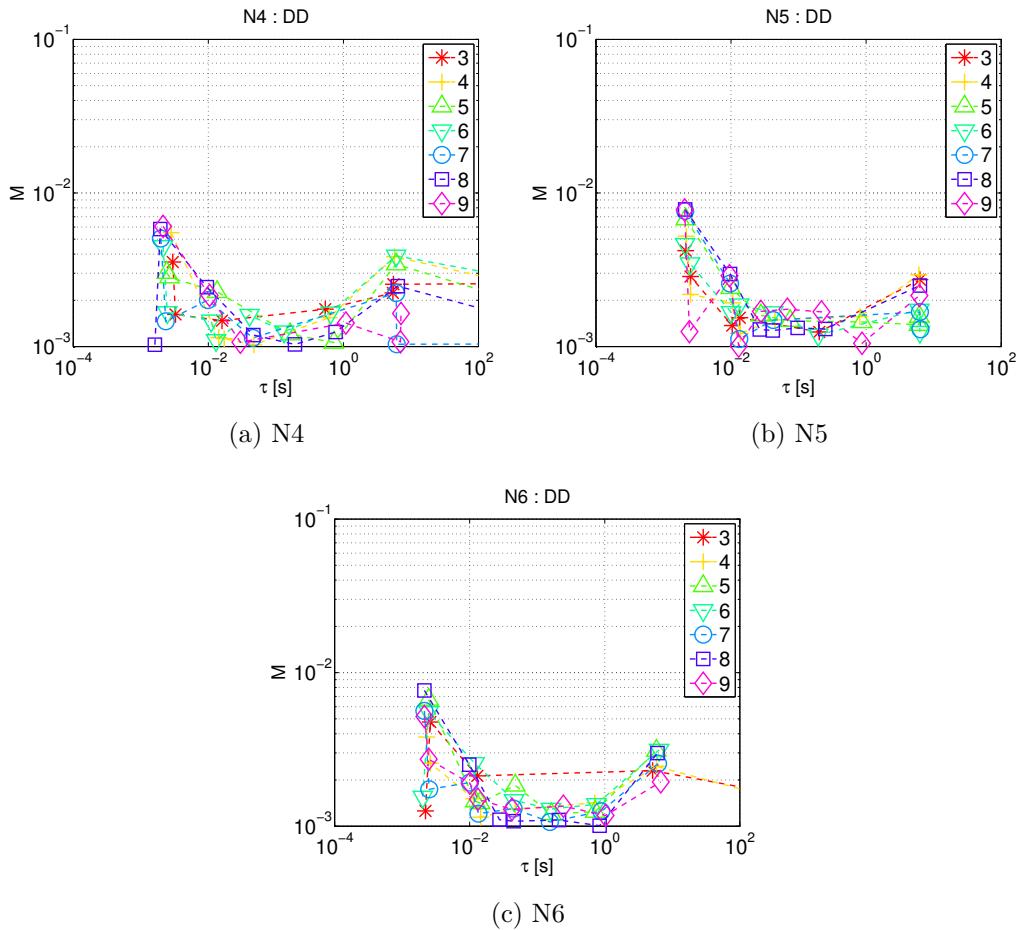


Figure H.21 Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 2.

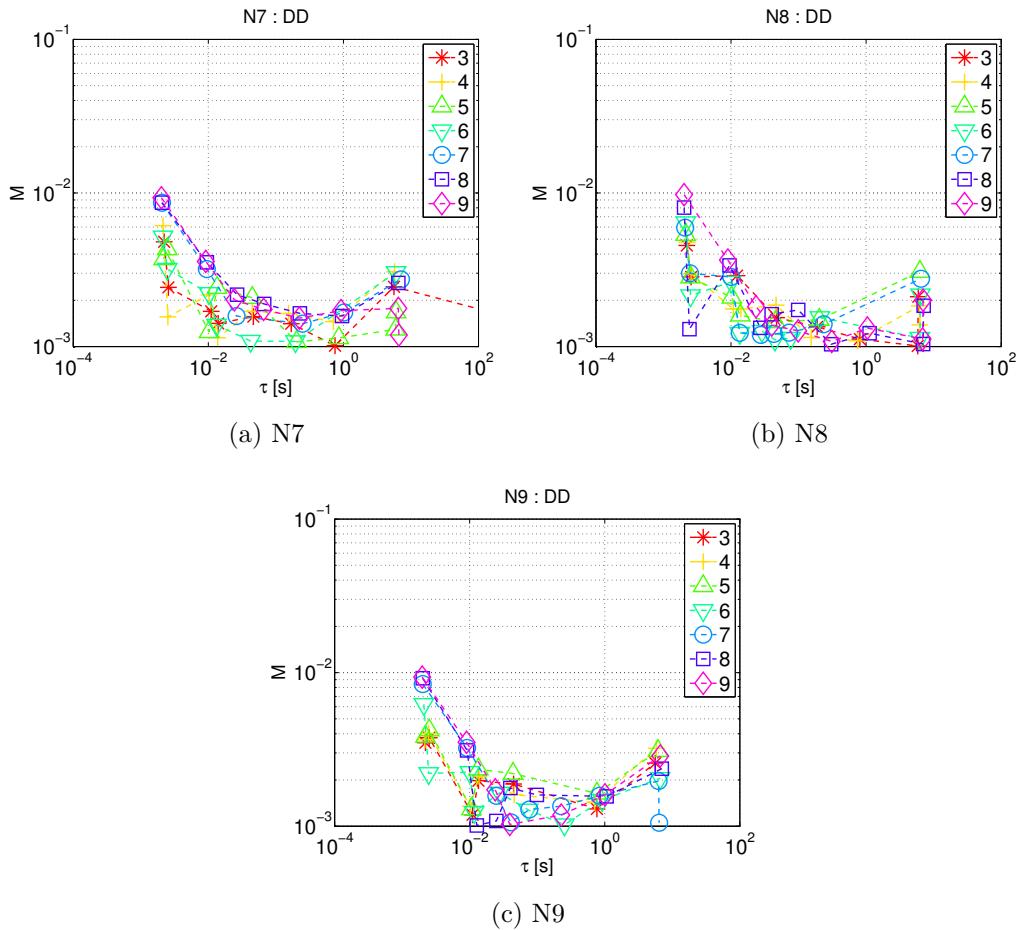


Figure H.22 Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 3.

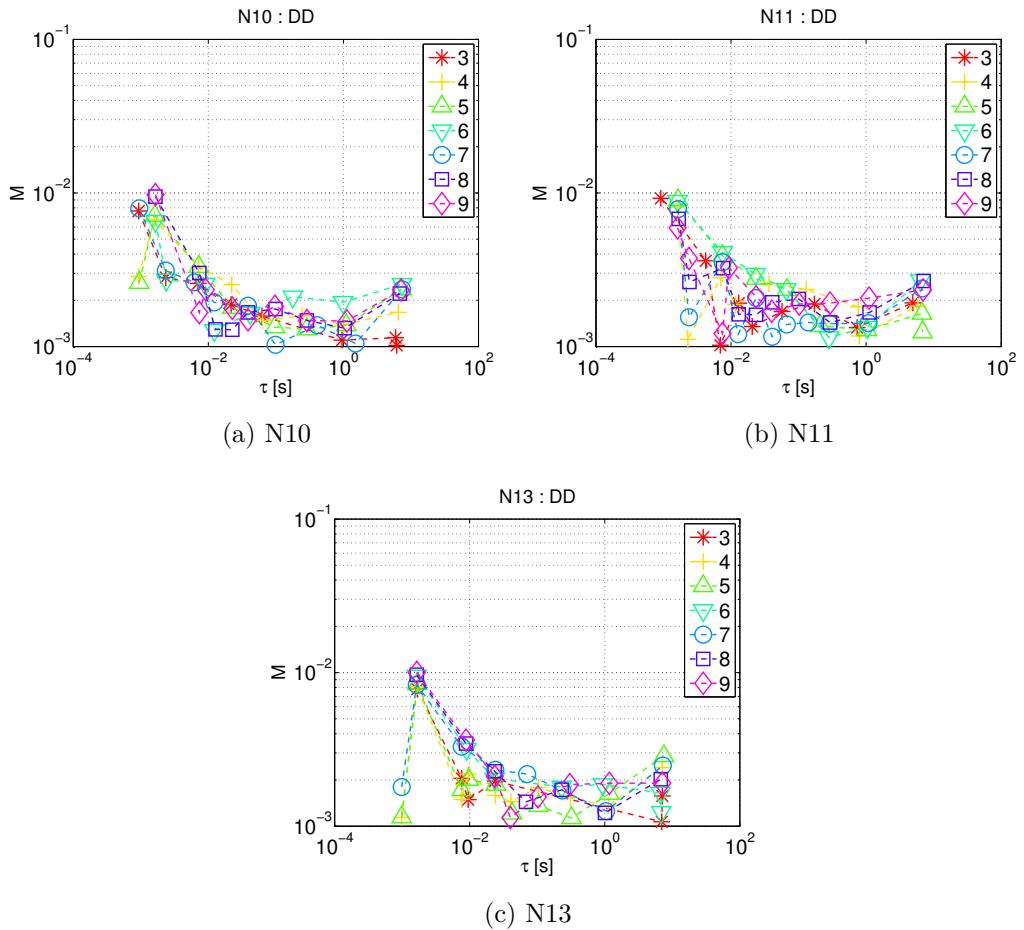


Figure H.23 Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 4.

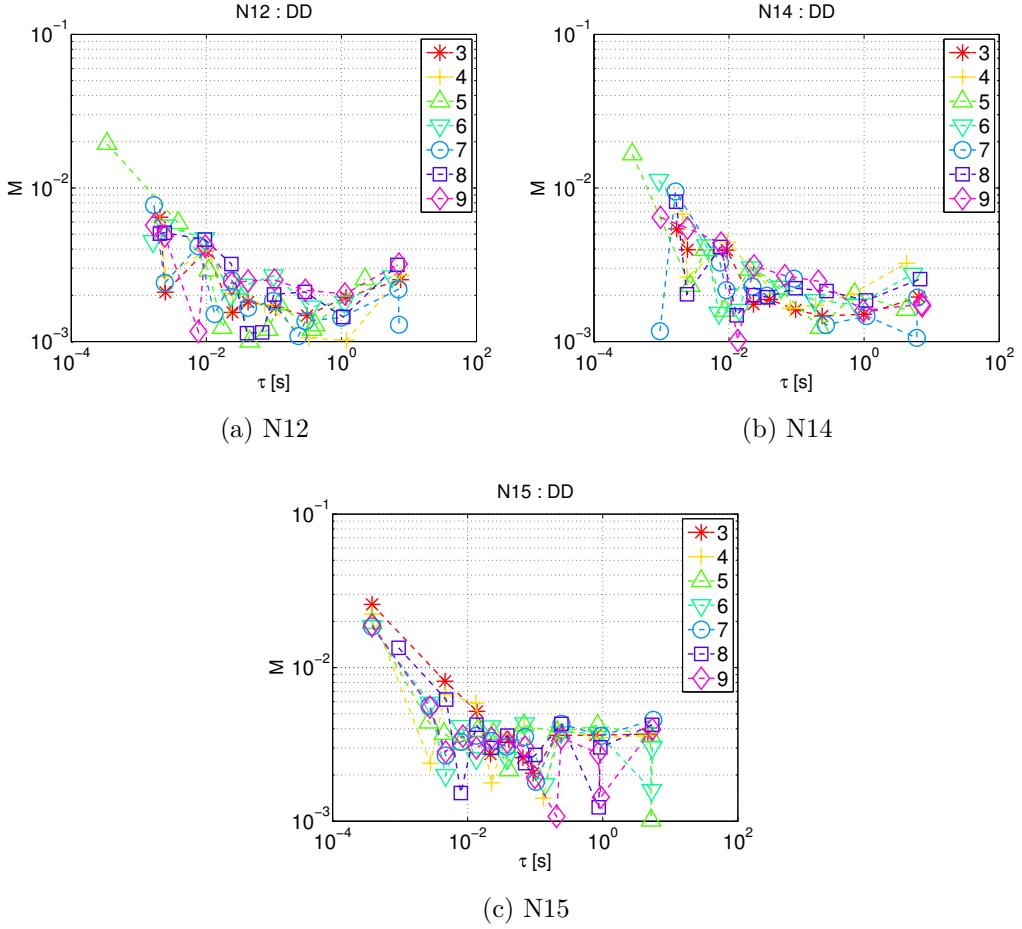


Figure H.24 Décomposition de Debye pour chaque échantillon du Lot 5.

L'observation par lot de de M et M_n en fonction de f (associée à τ) montre des résultats qui varient sur les 10 mesures réalisées (Figures H.25 à H.29). On peut observer une bonne reproductibilité sur la chargeabilité M entre les échantillons N1 et N2 (Lot1, figure H.25), les trois échantillons du lot 3 (Figure H.27) et les échantillons N12 et N14 du lot 5 (Figure H.29). Dans certains cas la fréquence semble augmenter avec le temps (Lot 1, lot 2 et Lot 3), dans d'autres, il n'y pas de tendances claires (N2 et N14 du lot Lot5) et enfin le lot 4 et l'échantillon N15 montrent une diminution de la fréquence. Les résultats pour l'échantillon N15 sont intrigants car compte tenu de la répétabilité de la mesure, on s'attendait à obtenir une DD identique⁵. Toutefois 6 résultats sur les 8 présentés sont proches (Figure H.29, triangles.)

5. Le procédé utilisé pour la DD est répétable si on ne change pas les paramètres du code, *e.g.* on peut recréer la même figure en recalculant les paramètres

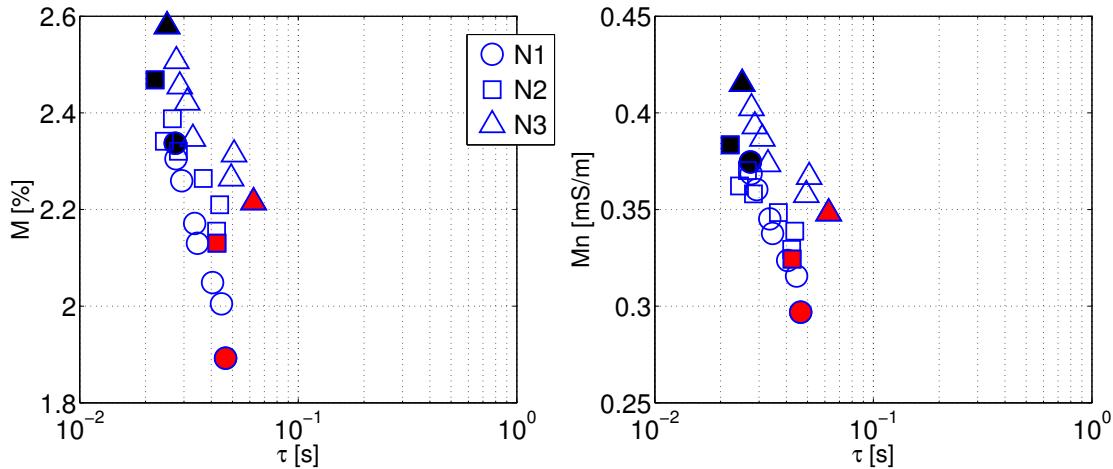


Figure H.25 DD échantillons Naturels Lot 1. Les deux premières mesures de chaque série ne sont pas affichées. Par échantillon, le marqueur rouge représente la troisième mesure (après 1h de mise en place) et le marqueur noir représente la dernière mesure.

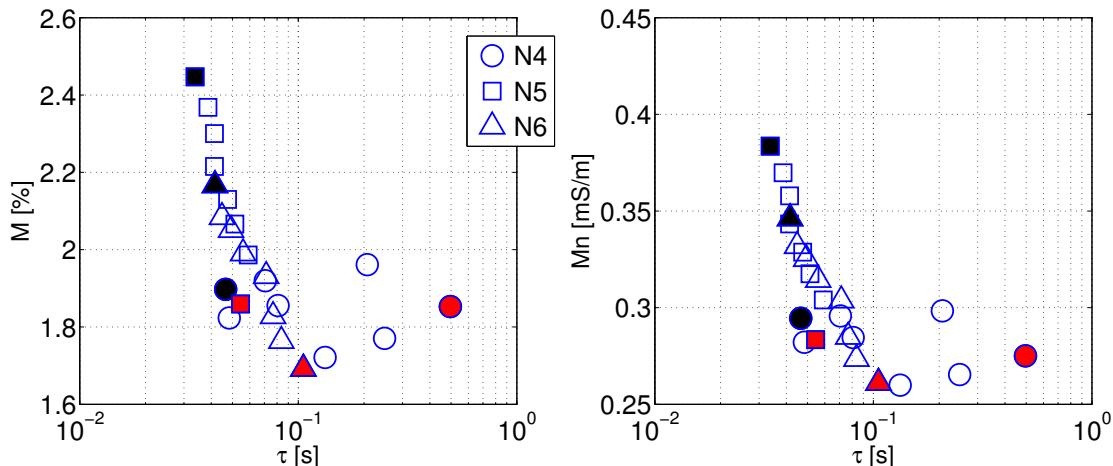


Figure H.26 DD échantillons naturels Lot 2. Les deux premières mesures de chaque série ne sont pas affichées. Par échantillon, le marqueur rouge représente la troisième mesure (après 1h de mise en place) et le marqueur noir représente la dernière mesure.

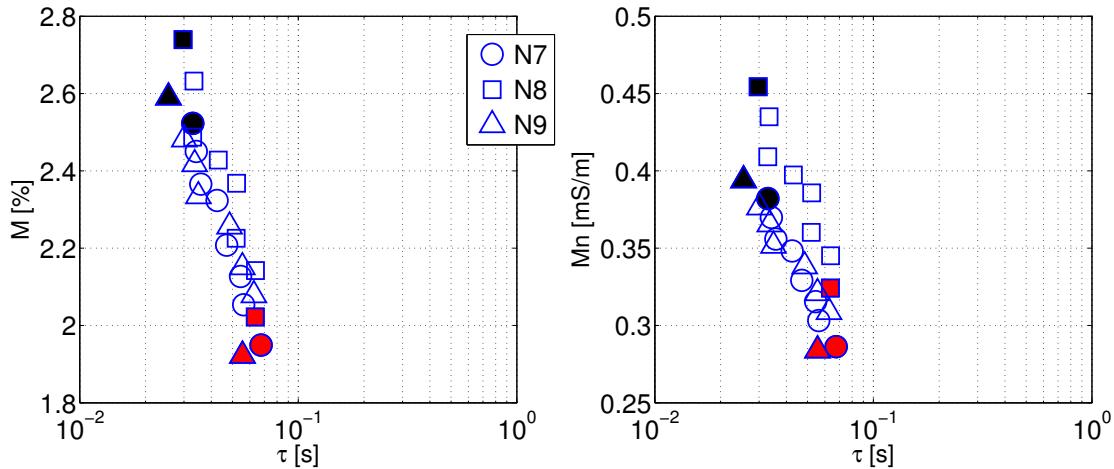


Figure H.27 DD échantillons naturels Lot 3. Les deux premières mesures de chaque série ne sont pas affichées. Par échantillon, le marqueur rouge représente la troisième mesure (après 1h de mise en place) et le marqueur noir représente la dernière mesure.

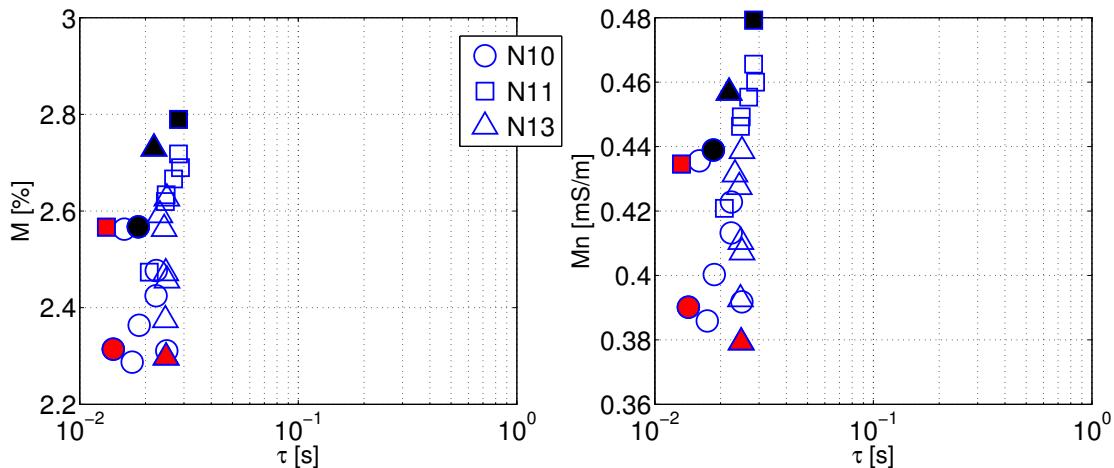


Figure H.28 DD échantillons naturels Lot 4. Les deux premières mesures de chaque série ne sont pas affichées. Par échantillon, le marqueur rouge représente la troisième mesure (après 1h de mise en place) et le marqueur noir représente la dernière mesure.

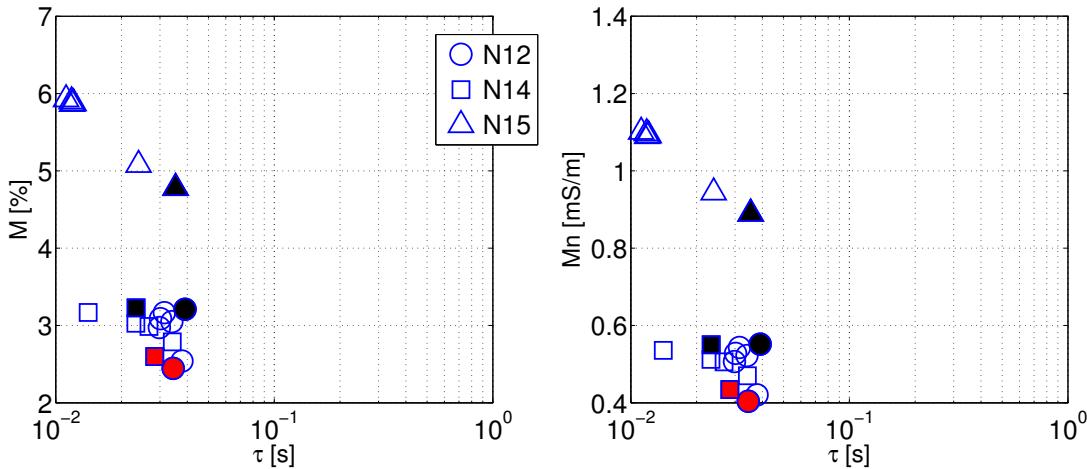


Figure H.29 DD échantillons naturels Lot 5. Les deux premières mesures de chaque série ne sont pas affichées. Par échantillon, le marqueur rouge représente la troisième mesure (après 1h de mise en place) et le marqueur noir représente la dernière mesure.

H.3 Échantillons Traités

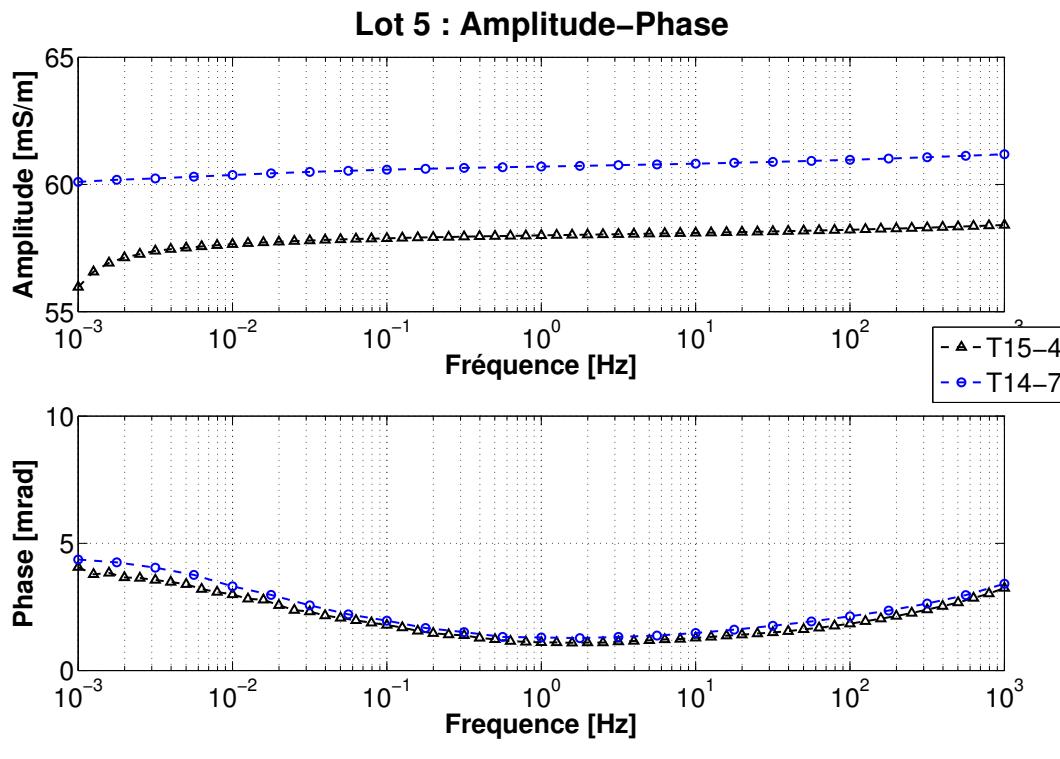
H.3.1 Mesures par échantillons

On présente les mesures par lot de 1 à 5 à travers les figures H.34 à H.30.

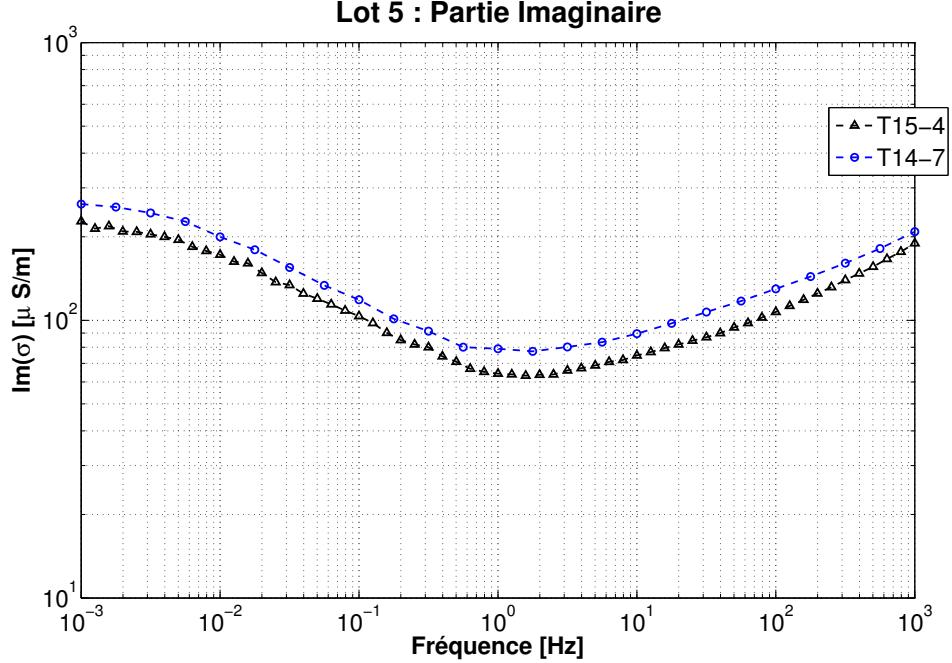
Par rapport aux échantillons naturels, la conductivité est beaucoup plus élevée. Les échantillons d'un même lot présentent des amplitudes de conductivité qui diffèrent par de maximum 6 mS/m. Lorsque l'échantillon est laissé en place pour une mesure de répétabilité (indexée -2 dans les graphiques), l'amplitude augmente légèrement mais la phase est inchangée.

On semble apercevoir la même forme de phase que les échantillons N pour les fréquences supérieures à 1 Hz. La phase dans les basses fréquences semble montrer un pic qui aurait son maximum d'amplitude pour une fréquence inférieure à 1 mHz. Pour un même lot, la phase et la partie imaginaire sont très proches, seule l'amplitude de la conductivité change (dans un lot, la différence est entre 6 et 10 mS/m).

Les échantillons traités restent plus longtemps dans la cellule. Cependant, leur masse varie peu lors de la mesure et on évalue une variation du degré de saturation de deux points lors de la mesure.

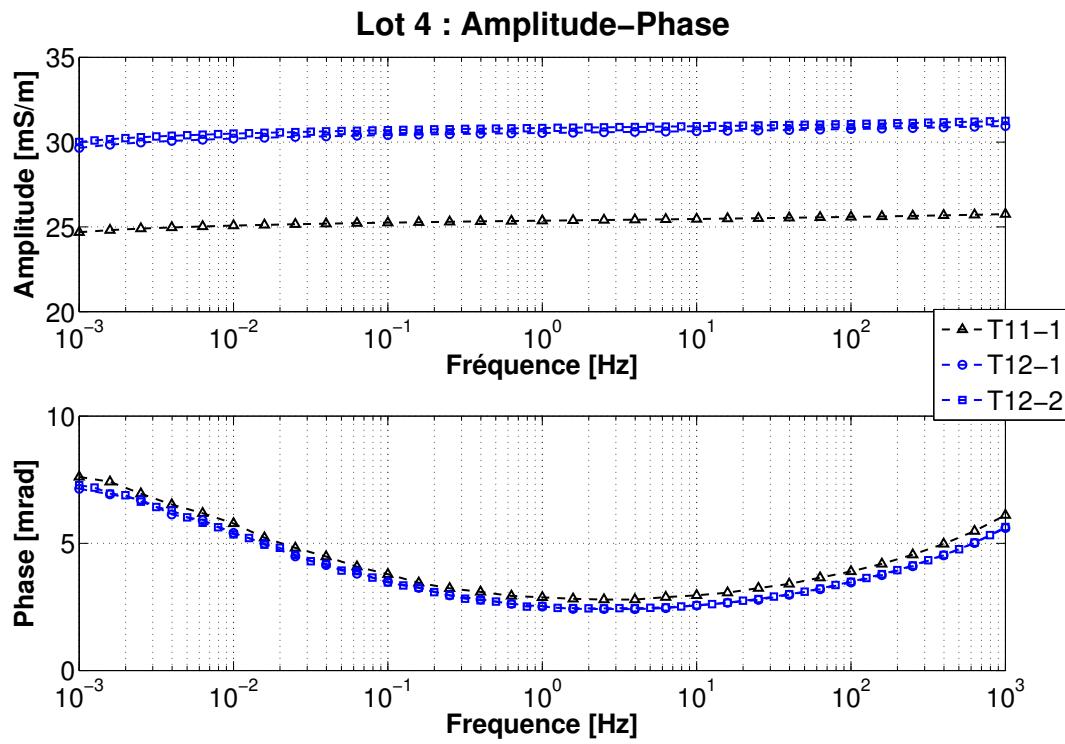


(a)

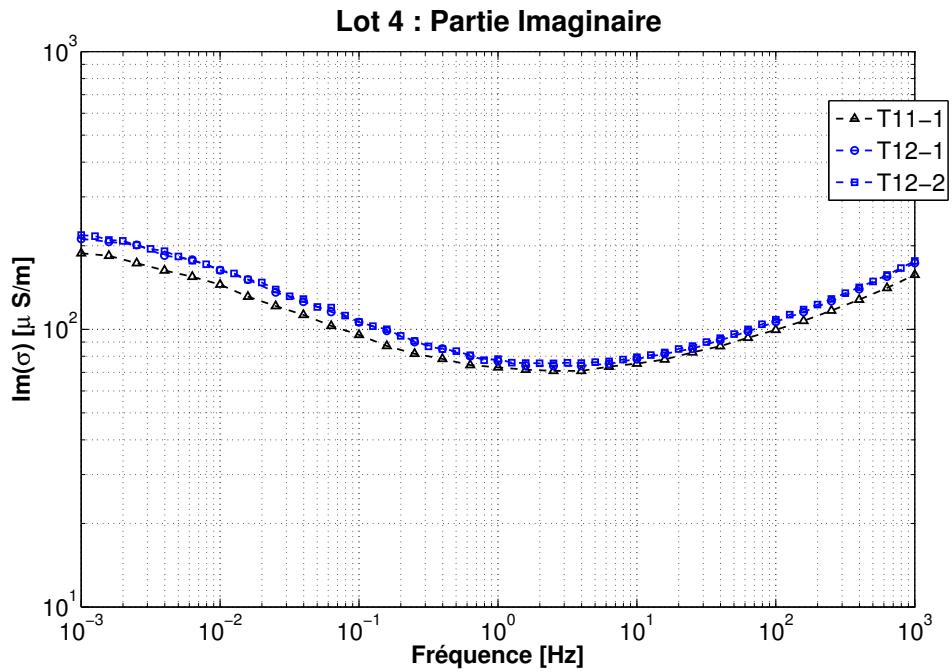


(b)

Figure H.30 Lot 5 traités : T15 et T14. La variation en basse fréquence visible sur l'amplitude de la conductivité est due à la mise en place de l'équilibre entre l'échantillon et la cellule.

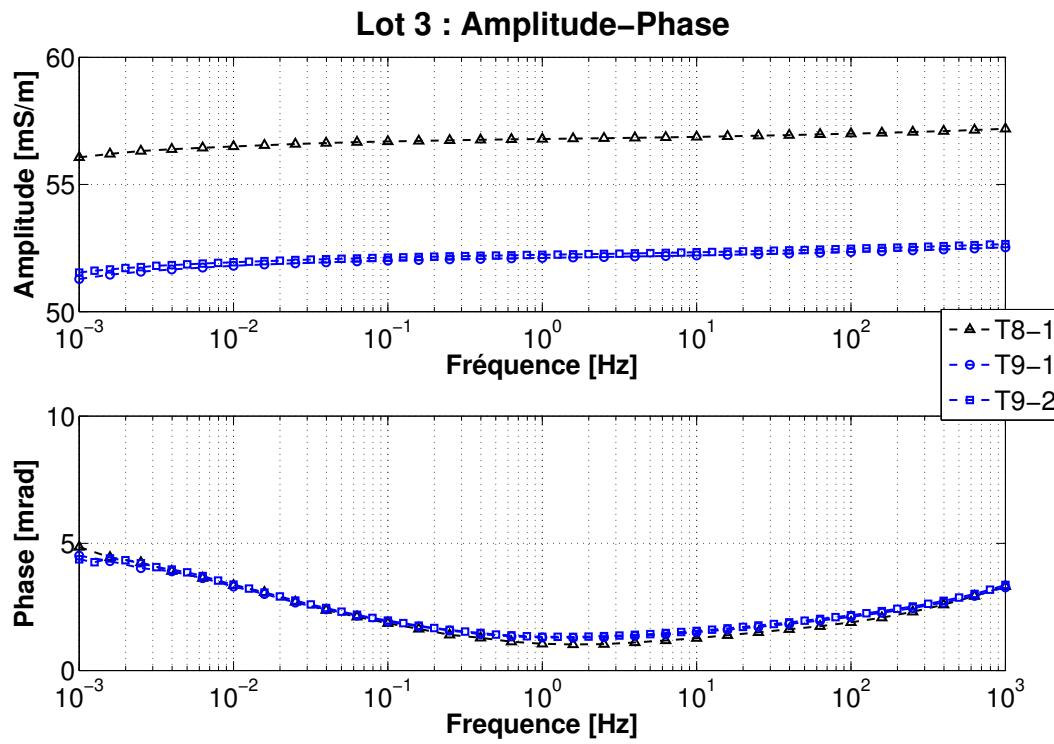


(a)

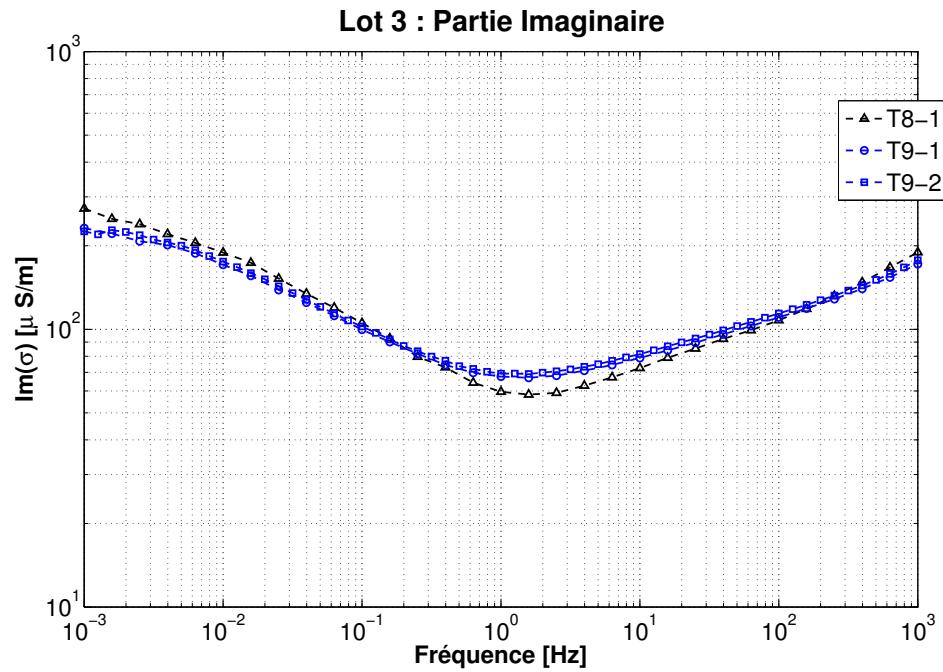


(b)

Figure H.31 Lot 4 traités : T11 et T12.



(a)



(b)

Figure H.32 Lot 3 traités : T8 et T9.

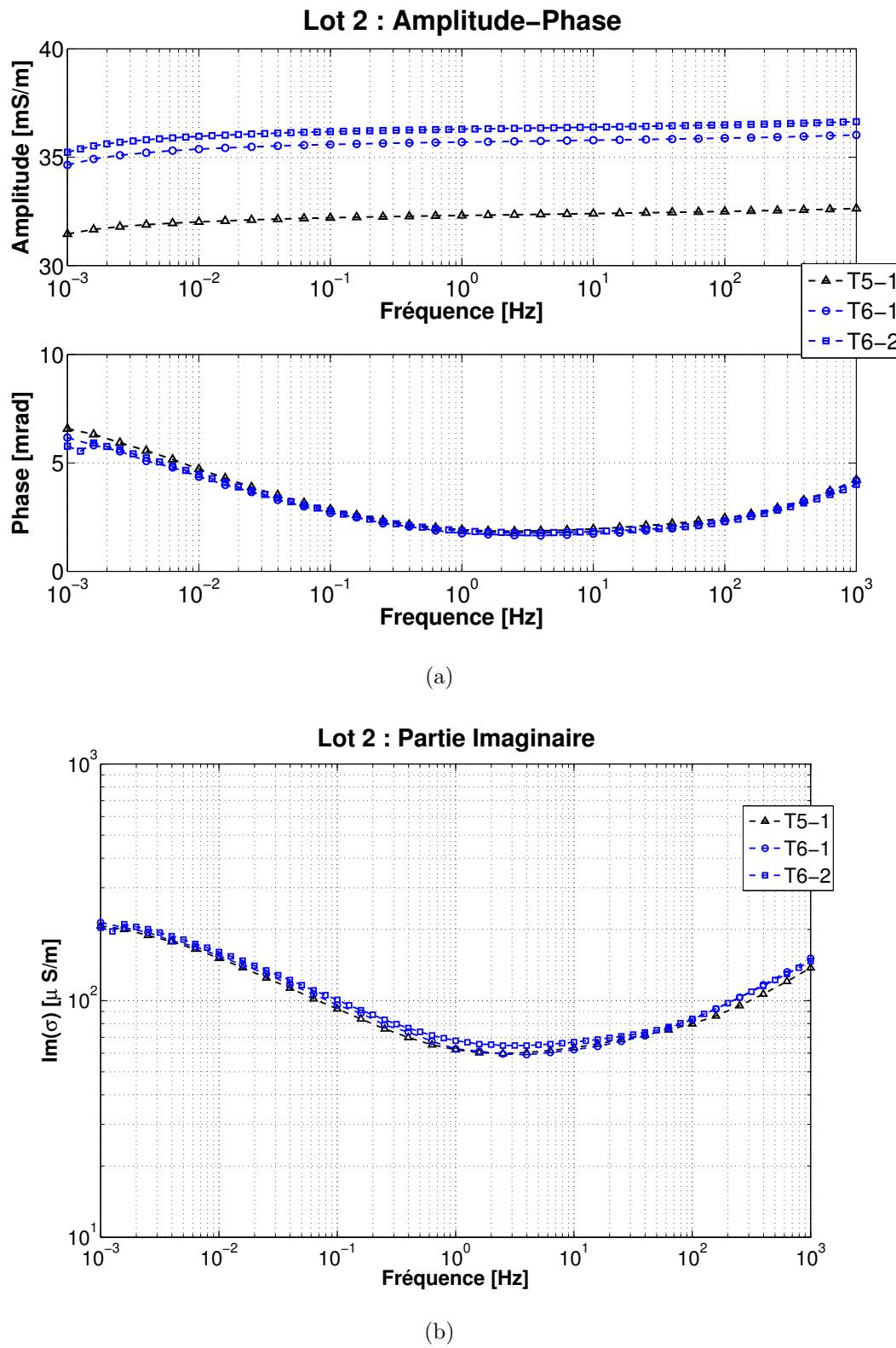
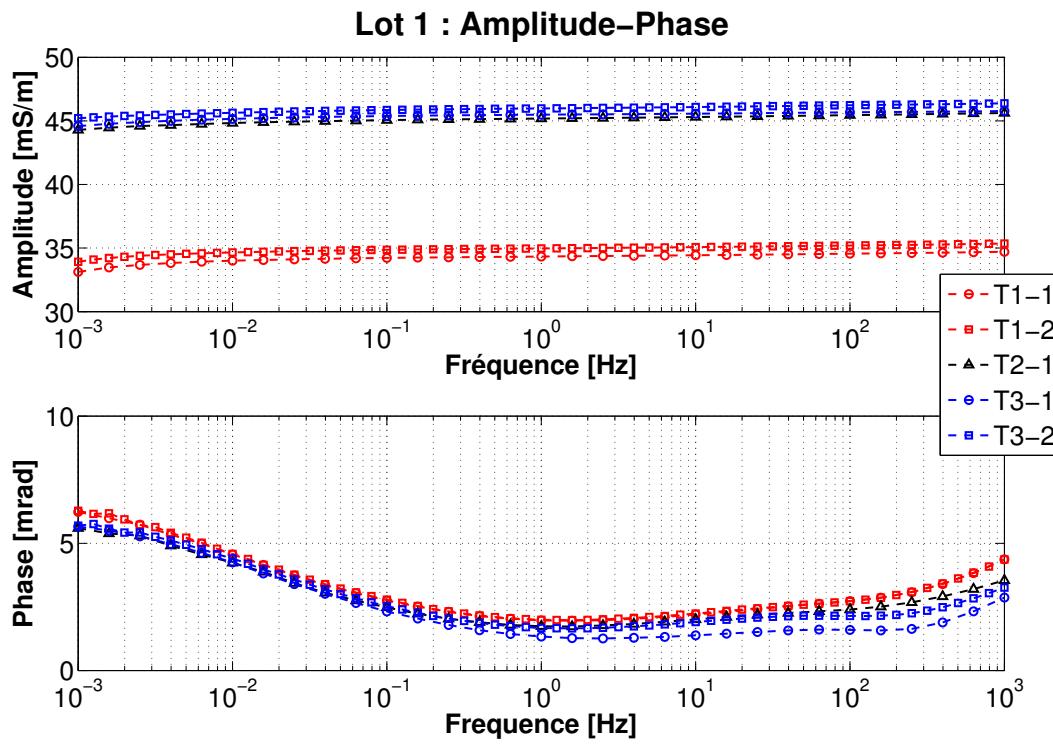
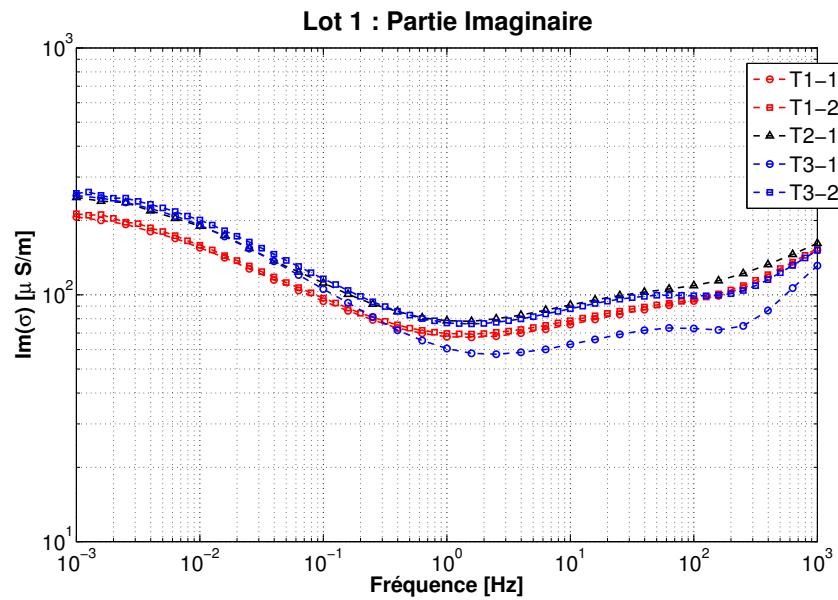


Figure H.33 Lot 2 traités : T6 et T5.



(a)



(b)

Figure H.34 Lot 1 traités : T1 à T3. Le lot 1 est le dernier mesuré et celui à l'OP. L'échantillon 1 a été mis dans la cellule 2 jours après T2

H.3.2 Décomposition de Debye

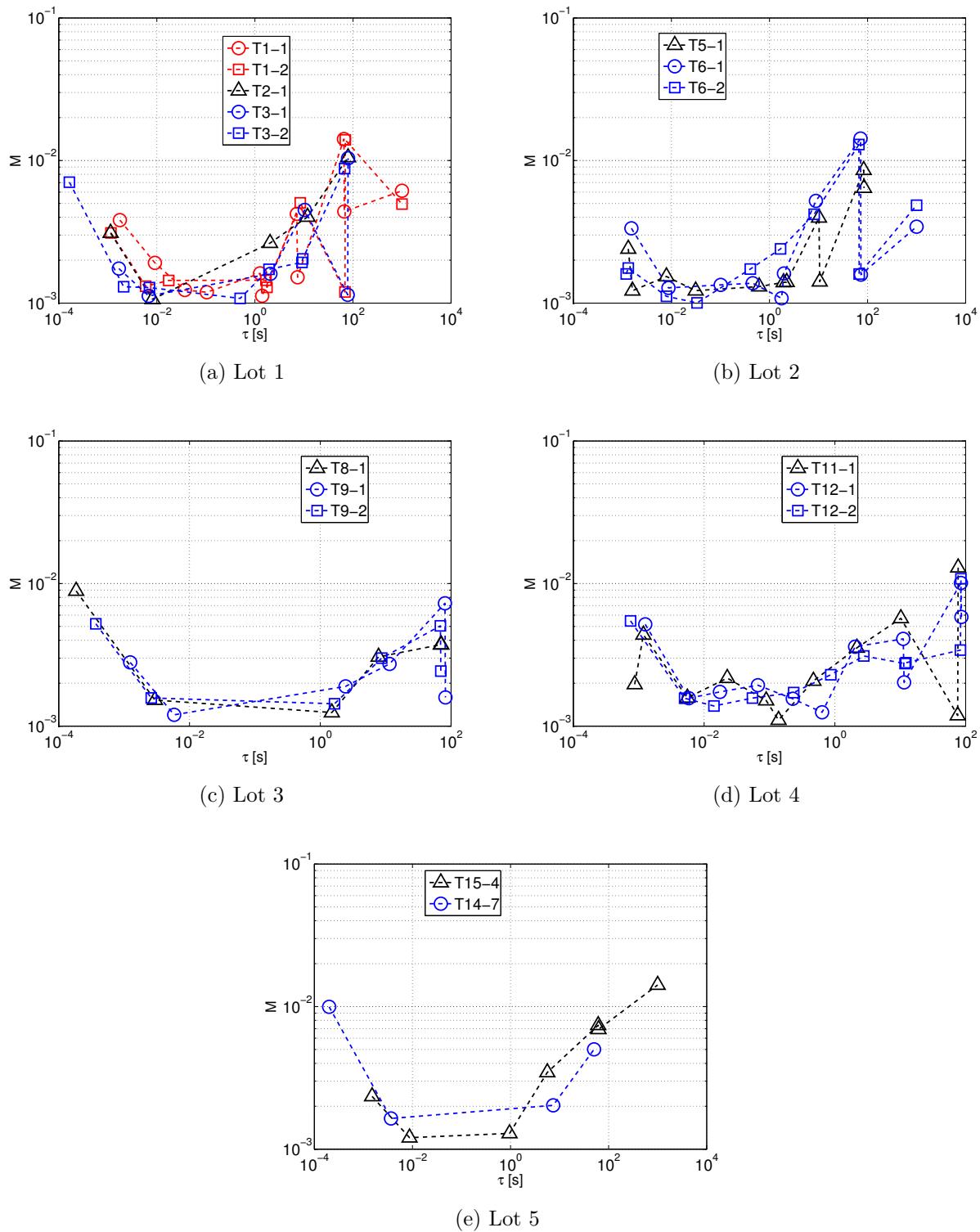
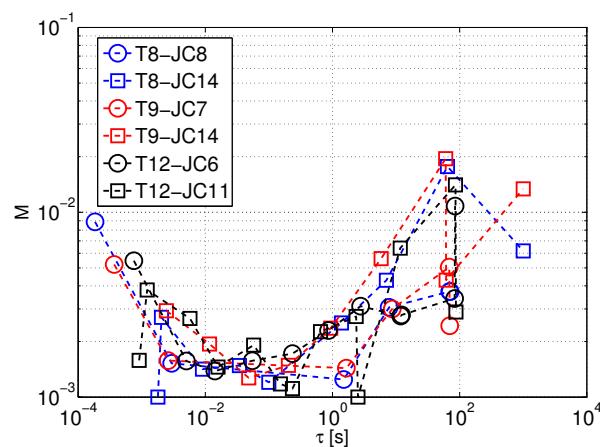
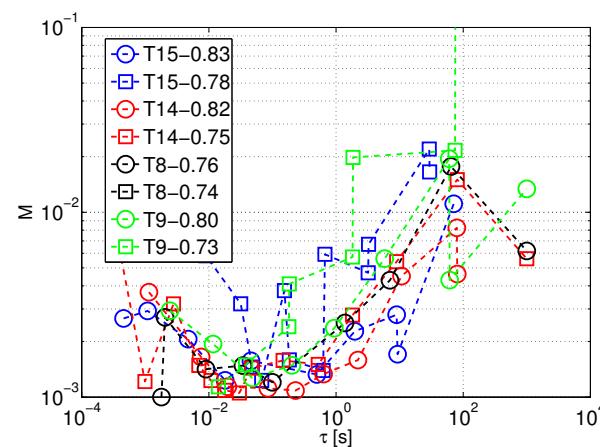


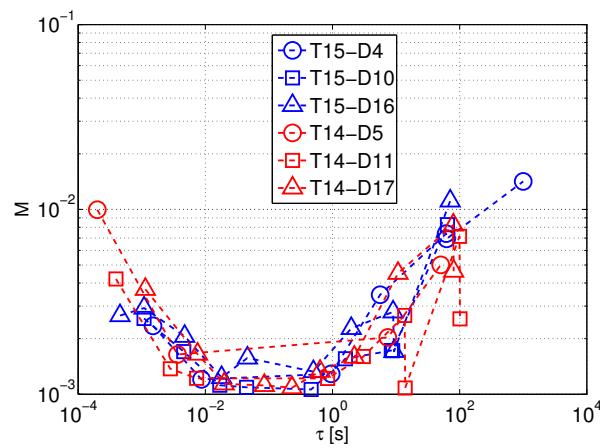
Figure H.35 Echantillons Traités DD Lots 1 à 5.



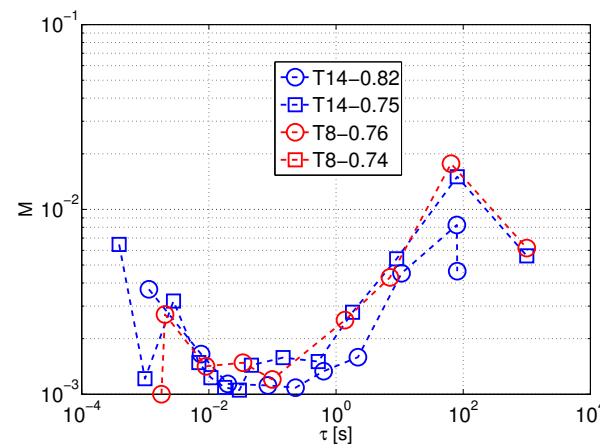
(a) Influence de la Cure : T8-T9-T12



(b) Variation de saturation



(c) Influence de la Cure : T15-T14



(d) Variation de la saturation : T14-T8

Figure H.36 Echantillons Traités DD JC1 et Sat 2