



**HAL**  
open science

# Étude géophysique des phénomènes de transfert dans les argilites du Callovo-Oxfordien partiellement saturées en eau : application à l'EDZ du site de Bure

Damien Jougnot

► **To cite this version:**

Damien Jougnot. Étude géophysique des phénomènes de transfert dans les argilites du Callovo-Oxfordien partiellement saturées en eau : application à l'EDZ du site de Bure. Hydrologie. Université de Savoie, 2009. Français. NNT: . tel-00720664

**HAL Id: tel-00720664**

**<https://theses.hal.science/tel-00720664>**

Submitted on 25 Jul 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE SAVOIE – UFR CISM**  
**Ecole doctorale Terre, Univers, Environnement**

**LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET DE TECTONOPHYSIQUE**

**ETUDE GEOPHYSIQUE DES PHENOMENES DE TRANSFERT DANS  
LES ARGILITES DU CALLOVO-OXFORDIEN PARTIELLEMENT  
SATUREES EN EAU : APPLICATION A L'EDZ DU SITE DE BURE**

**THESE**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Savoie**  
**Spécialité : Terre Univers Environnement**

Présentée et soutenue publiquement par

**Damien JOUGNOT**

le vendredi 13 novembre 2009 au Bourget du Lac

*Directeur de thèse :*

***André REVIL***

*Co-directeur de thèse :*

***Jean VANDEMEULEBROUCK***

**JURY**

André CHANZY	DR2, INRA Avignon	Rapporteur
Daniel COELHO	Ingénieur, ANDRA Chatenay-Malabry	Examinateur
Philippe COSENZA	Pr., Université de Poitiers	Examinateur
Jean-Luc GOT	Pr., Université de Savoie	Examinateur
Dani OR	Pr., ETH de Zürich	Rapporteur
André REVIL	DR2, CNRS-LGIT Chambéry	Directeur de thèse
Sébastien SAVOYE	Pr., CSM Golden	Examinateur
Jean VANDEMEULEBROUCK	HDR, CEA Saclay	Co-directeur de thèse
	M. de Conf., Université de Savoie	



## Remerciements

*Préambule* : Tout au long de cette thèse itinérante, dans trois laboratoires et sur deux continents, j'ai eu l'occasion de faire de nombreuses rencontres qui m'ont apporté beaucoup, tant scientifiquement qu'humainement. Mais la partie remerciement doit être plus courte que la thèse, désolé par avance à tous ceux qui ne figurent pas dans ces pages, je ne les oublie pas pour autant.

Pour commencer, je tiens à remercier chaleureusement **André Revil**, mon directeur de thèse. C'est lui qui a rendu possible mon aventure doctorale. Il a été une véritable pierre de rosette pour les hiéroglyphes hydro-géo-chimio-électro-thermo-mécaniques. Si je lui dois beaucoup scientifiquement, je veux aussi le remercier pour sa générosité, sa disponibilité (même à 8000 km de distance ou à 2h du mat') et toutes nos discussions autour de très nombreux cafés. Ensuite, je remercie mon co-directeur de thèse, **Jean Vandemeulebrouck**, pour son accueil, son soutien précieux au sein du LGIT de Chambéry. Merci pour sa gentillesse, son humour et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier aussi les membres du jury pour le temps et l'attention qu'ils ont bien voulu prêter à mon travail, ainsi que pour leurs remarques et leurs questions qui m'ont permis de l'améliorer et de prendre du recul. **André Chanzy** et **Dani Or** m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également **Daniel Coelho**, **Philippe Cosenza** et **Sébastien Savoye** pour avoir accepté les places d'examineurs de ma thèse. Merci enfin à **Jean-Luc Got** qui a présidé ce Jury.

Je tiens à remercier l'**ANDRA** pour le financement de cette thèse, et tout particulièrement ceux qui ont assuré la liaison ANDRA-thèse : **Daniel Coelho** et **Scott Altmann**. Ils ont su trouver du temps pour m'orienter dans les dédales microporeux des argilites du COx et me faire profiter de leurs savoirs respectifs. Je remercie aussi **Jean-Charles Robinet**, ancien collègue doctorant et désormais à l'ANDRA pour les discussions fructueuses.

Merci aussi aux trois laboratoires qui m'ont accueilli : le **CEREGE** de l'université Aix-Marseille 3, le **LGIT** de l'université de Savoie et le **Département de Géophysique** de l'Ecole des Mines du Colorado (CSM pour les intimes). Je tiens à remercier **David Marsan**, **Jean-Luc Got**, **Philippe Lesage** et tous les membres du LGIT de Chambéry pour leur accueil, leur aide et la très bonne ambiance de labo. Je veux aussi remercier tout particulièrement **Terry Young**, directeur du département de géophysique à la CSM pour son accueil très chaleureux et son souci du bien être de ses étudiants.

Je n'oublie pas un quatrième laboratoire qui m'a accueilli en pointillé le temps d'un été pour quelques expériences : l'Unité Mixte de Recherche **Sisyphé** à Paris. Je remercie tout particulièrement **Philippe Cosenza**, **Ahmad Ghorbani**, **Gonca Okay** et **Alain Tabbagh** pour leur accueil et leur aide.

Un travail de thèse serait impossible à réaliser sans l'aide d'un *staff* administratif efficace, je tiens donc à remercier **Annie-Claude Agnese**, **Cécile Cretin**, **Fernanda Riscado**, **Sophie Gauthier**, **Michelle Szobody**, **Dawn Umpleby** et **Susan Venable**.

Merci ensuite aux collègues rencontrés aux détours des différents laboratoires : **Alex** et ses blagues (plus dures à faire en anglais), **Philippe** et son fit du jour, **Niklas** et mes balbutiements en anglais, **Agnès** et ses conseils littéraires,

**Abdel** et les cafés chez Marge, **Pierre Léguman François** et ses recherches web pertinentes, **Olivier** et ses remarques déroutantes, **Aurélie** et ses mises en boîtes, **Fabien** et ses trucs et astuces, **Marisa Ich bin eine Berliner Rydzy** et les pizza Anthony's, **Jyoti Dude Behura** et le Golden Bowl, **Andy** et l'*impact beer factor*, **Mickael Beer Morse** et le Ace High Tavern, **Cucha Karaoke Lopez**, mes trois voisins du bureau qui pétillent (**Elodie, Estelle** et **Laurence**) et tous les autres qui se reconnaîtront.

Je remercie bien évidemment ma famille de m'avoir aidé et soutenu au long de ses trois ans : mes parents (**Marie-Hélène** et **Guy**), ma sœur **Cécile** et **Philippe** pour tout depuis le début, bien évidemment, mais aussi **Pierre** et **Claire** pour m'avoir évité des désaccords. Je remercie les colocataires de mes huit logements en 3 ans (**Gus, Laure, Claire, Marisa** et **Scott**), mais aussi toutes les personnes qui m'ont hébergé plus ou moins longtemps lors de mes excursions (**André, Flocc&110, Alex&Gaëlle, Simon, Marie, re-Gus**). J'ai une pensée particulière pour **Laure** qui m'a soutenu et supporté pendant la rédaction de ce manuscrit.

Pour finir, je remercie en vrac : la SNCF pour m'avoir aidé à traverser la France et United Airlines pour l'Atlantique, Décathlon pour mon sac à dos inusable, PhD Comics pour leurs caricatures BD de la vie des labos (<http://www.phdcomics.com>), la Golden City Brewery, les loueurs de camions de déménagement, la chute du dollar du printemps 2008...

Par contre, je ne remercie pas : les douanes américaines, les Starbucks coffee, les rasoirs Bic et la hausse du dollar de l'automne 2008.

*Merci à tous et en route pour la suite...*



## Résumé

Afin d'étudier la faisabilité du stockage des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, l'ANDRA a mis en place un laboratoire de recherche souterrain dans les argilites du Callovo-Oxfordien à environ 500 mètres de profondeur. L'excavation de galeries dans ce type de formations argileuses profondes induit une zone d'endommagement (EDZ) qui se caractérise principalement par des perturbations mécaniques et hydriques qui évoluent au cours du temps. Nous nous sommes intéressés à l'étude des phénomènes de transferts hydriques, ioniques et thermiques dans les argilites partiellement saturées par des méthodes géo-électriques non intrusives : la polarisation provoquée spectrale et la polarisation spontanée. Les travaux que nous avons menés ont permis de développer des modèles mécanistiques pour relier les résultats des mesures géo-électriques sur échantillons à des propriétés de transport en milieu partiellement saturé : coefficient de diffusion effectif et conductivité thermique.

## **Abstract**

In order to study the high activity long life radioactive waste storage, ANDRA has built an underground laboratory in the Callovo-Oxfordian clay-rocks at 500 meters deep. Gallery excavation in deep clay-rock formations induces an Excavated Damaged Zone (EDZ) characterized by hydro-mechanical perturbations evolving with time. We have used geo-electrical methods to study hydraulic, ionic, and thermal transfer phenomena in partially saturated clay-rocks: the spectral induced polarization and the streaming potential. We have developed mechanistic models to link geo-electrical results on samples to transport properties in partially saturated conditions: effective diffusion coefficient and thermal conductivity.

# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : La formation du COx et le laboratoire souterrain de Bure .....</b>	<b>7</b>
1.1. Les missions de l'ANDRA.....	7
1.2. Le laboratoire souterrain de Bure.....	9
1.3. Les argilites du COx.....	11
1.3.1. Localisation géologique de la formation .....	11
1.3.2. Les caractéristiques minérales et texturales du COx.....	12
1.3.3. Les caractéristiques géochimiques des interfaces solide-solution dans les argilites du COx.....	15
1.3.4. Propriétés de rétention du Callovo-Oxfordien.....	18
1.3.5. Les propriétés de transport des argilites du COx .....	20
1.3.6. La formation du COx, un hôte potentiel pour les déchets HAVL ?.....	23
1.4. Programme de recherche et d'exploitation.....	25
1.4.1. Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs .....	25
1.4.2. Stratégie du stockage .....	25
1.4.3. Les objectifs de recherche dans le laboratoire de Bure.....	28
<b>Chapitre II : Etat de l'art sur l'EDZ dans les formations argileuses profondes.....</b>	<b>29</b>
2.1. Définition et développement .....	29
2.1.1. Les définitions de l'EDZ.....	29
2.1.2. Un développement en plusieurs étapes .....	31
2.2. EDZ : Etude comparée de plusieurs sites.....	33
2.2.1 Mont Terri (Suisse) : .....	33
2.2.2 Tournemire (France) : .....	35
2.2.3 Mol (Belgique) : .....	36
2.3. Les méthodes d'études .....	38
2.3.1. Méthodes sur échantillon .....	38
2.3.2. Méthodes in situ intrusives.....	41
2.3.3 Méthodes in situ non-intrusive. Apport de la géophysique .....	45
<b>Chapitre III : Les phénomènes de diffusion ionique dans les argilites du COx.....</b>	<b>57</b>
3.1. Introduction .....	57
3.2. Diffusion ionique dans les milieux poreux chargés et saturés en eau.....	58



3.2.1. Approche classique de la diffusion ionique .....	58
3.2.2. Diffusion ionique dans les milieux chargés.....	61
3.2.3. Modèles prenant en compte les couplages : électrodiffusion et électro-osmose ...	65
3.3. Présentation de l'article : "Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor", Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009 .....	70
3.3.1. Introduction à l'article.....	70
3.3.2. Article.....	71
3.3.3. Conclusion de l'article et perspectives .....	87
3.4. Phénomènes de diffusion dans les milieux poreux non saturés .....	88
3.4.1. Définitions liées aux conditions de saturation partielle .....	88
3.4.2. Les approches issues de la littérature .....	88
3.4.3. L'adaptation des modèles de diffusion couplés au cas de la saturation partielle .	91
3.5. Présentation de l'article : "Diffusion of ions in unsaturated porous materials", Journal of Colloid and Interface Science, 2008 .....	94
3.5.1. Introduction à l'article.....	94
3.5.2. Article.....	94
3.5.3. Conclusion de l'article et perspectives .....	105
3.6. Conclusion.....	106
<b>Chapitre IV : La Polarisation Provoquée Spectrale dans les argilites du COx partiellement saturées .....</b>	<b>107</b>
4.1. Introduction .....	107
4.2. Théorie sur la Polarisation Provoquée Spectrale.....	108
4.2.1. Définitions.....	108
4.2.2. Modèles empiriques.....	111
4.2.3. Modèles mécanistiques.....	116
4.3. Matériel et méthode de mesure de PPS en laboratoire.....	126
4.3.1. Appareillage.....	126
4.3.2. Echantillons et dispositif de mesure.....	131
4.3.3. Détermination du facteur géométrique .....	134
4.4. Présentation de l'article : "Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: a mechanistic model applied to the Callovo-Oxfordian argillites", Geophysical Journal International, soumis .....	139
4.4.1. Introduction à l'article.....	139

4.4.2. Article.....	140
4.4.3. Conclusion de l'article.....	156
4.5. Conclusion.....	157
<b>Chapitre V : Les phénomènes électrocinétiques dans les milieux non saturés.....</b>	<b>159</b>
5.1. Introduction.....	159
5.2. Phénomène d'électrofiltration.....	160
5.2.1. Définition de l'électrofiltration.....	160
5.2.2. L'équation d'Helmholtz-Smoluchowski.....	161
5.2.3. Application de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski aux milieux partiellement saturé.....	162
5.2.4. Vers une redéfinition du coefficient de couplage électrocinétique.....	165
5.3. Présentation de l'article : "Streaming current generation in two-phase flow conditions", Geophysical Research Letter, 2007.....	168
5.3.1. Introduction à l'article.....	168
5.3.2. Article.....	169
5.3.3. Conclusion de l'article et perspectives.....	175
5.4. Vers une théorie des phénomènes EK dans les argilites du COx partiellement saturées.....	176
5.4.1. Modèle de couplage EK en milieu non saturé.....	176
5.4.2. Détermination de la perméabilité dans les argilites du COx.....	179
5.5. Présentation de l'article : "Transport properties of clay-rocks in partially saturated conditions. Theory and application to the Callovo-Oxfordian clay-rock", sous presse dans Water Resources Research.....	186
5.5.1. Introduction à l'article.....	186
5.5.2. Article.....	186
5.5.3. Conclusion de l'article et perspectives.....	241
5.6. Conclusion.....	242
<b>Chapitre VI : La conductivité thermique des argilites du COx partiellement saturées</b>	<b>243</b>
6.1. Introduction.....	243
6.2. Etat de l'art de la conductivité thermique en milieu poreux partiellement saturé.....	244
6.2.1. Définitions des équations constitutives.....	244
6.2.2. Modèles de détermination classiques.....	244
6.2.3. Approche pétrophysique.....	248

6.3. Présentation de l'article : "Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks", Hydrology and Earth System Sciences Discussion, 2008 .....	251
6.3.1. Introduction à l'article .....	251
6.3.2. Article .....	251
6.3.3. Conclusion de l'article et perspectives .....	260
6.4. Conclusion.....	261
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>263</b>
<b>Références .....</b>	<b>269</b>
<b>Annexe A .....</b>	<b>285</b>
A.1. Présentation de l'article Revil et al. (2007) .....	285
A.2. Présentation de l'article Ghorbani et al. (2009) .....	299

## Liste des figures

Figure 1-1 : Localisation géographique du laboratoire de recherche souterrain du site de Bure (ANDRA, 2005a) .....	8
Figure 1-2 : Bloc diagramme de la situation du laboratoire souterrain de Bure (ANDRA) ....	10
Figure 1-3 : Positionnement du site à l'échelle du bassin sédimentaire de Paris (ANDRA, 2005a).....	11
Figure 1-4 : Coupe géologique Nord-Ouest/Sud-Est du site de l'Est (ANDRA) .....	12
Figure 1-5 : Variations lithologiques et minéralogiques verticales du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 2005a) .....	13
Figure 1-6 : Distribution schématique de la taille des pores dans l'unité C2b (ANDRA, 2005a) .....	14
Figure 1-7 : Représentation schématique multi-échelle de la structure des argilites du COx (ANDRA, 2005a) .....	15
Figure 1-8 : Schéma de la triple couche électrique de Leroy et Revil (2004). M <sup>+</sup> désigne les cations et A <sup>-</sup> les anions (Revil et al., 2005). .....	16
Figure 1-9 : Mesures de CEC par échange d'ions avec une molécule fortement sorbante (cobalthexamine) sur échantillons d'argilites carottés sur le site du Laboratoire (ANDRA, 2009). .....	19
Figure 1-10 : Conductivités hydrauliques mesurées sur des échantillons du COx (ANDRA, 2005a d'après ANTEA, 2004) (en bleu, perméabilité verticale ; en rouge, perméabilité horizontale).....	21
Figure 1-11 : Conductivités hydrauliques des formations déduites de mesures <i>in situ</i> (ANDRA, 2005a d'après ANTEA, 2004 et Colenco, 2005).....	21
Figure 1-12 : Coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée (HTO) en fonction de la position des échantillons dans la couche du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 2005a)....	23
Figure 1-13 : Récapitulatif des principales caractéristiques du COx relatives à ses propriétés de stockage pour les déchets HAVL en fonction du niveau considéré dans la formation : lithologie, composition minérale, porosité, propriétés de diffusion (pour l'HTO) et perméabilité (ANDRA, 2005a).....	24
Figure 1-14 : Exemple d'organisation générale du stockage (ANDRA) .....	26
Figure 1-15 : Chronogramme des phénomènes majeurs affectant le stockage et son environnement géologique proposé par ANDRA (2005c).....	27

Figure 2-1 : Représentation schématique de la distribution des zones liées à l'excavation d'une galerie du laboratoire souterrain.....	29
Figure 2-2 : Localisation du site de Mont Terri en Suisse. ....	34
Figure 2-3 : Architecture et évolution du laboratoire de Mont Terri (Mont Terri Project).....	34
Figure 2-4 : Localisation du site de Tournemire en France. ....	35
Figure 2-5 : Architecture et forages réalisés sur le site de Tournemire (IRSN).....	36
Figure 2-6 : Localisation du site de Mol en Belgique. ....	36
Figure 2-7 : Architecture du laboratoire souterrain HADES à Mol (SCK•CEN). ....	37
Figure 2-8 : Exemple de dispositif expérimental suivi de la désaturation et de la déformation d'un échantillon du COx dans une enceinte à humidité relative contrôlée par une solution saline (Pham et al. 2007). ....	39
Figure 2-9 : Exemple du principe d'un test de compression triaxiale avec mesure de la perméabilité (Zhang et Rothfuchs, 2008). ....	40
Figure 2-10 : Similarités observées dans la forme de la fracturation à deux échelles différentes dans les formations argileuses : (a) à l'échelle de la galerie et à l'échelle des échantillons dans (b) les argiles de Boom et (c) dans les argilites du COx (d'après Blümling et al., 2007 et Wileveau et Bernier, 2008). ....	42
Figure 2-11 : Structure de l'EDZ en arêtes de poisson autour des galeries sur le site de Bure (d'après Wileveau et Bernier, 2008). ....	43
Figure 2-12 : Comparaison entre les profils de saturation, de perméabilité et les fissures/fractures identifiées le long d'un forage dans les argilites du Toarcien, site de Tournemire (Matray et al., 2007). ....	44
Figure 2-13 : Section sismique dans le forage KEY1001, site de Bure (Shao et al., 2008)....	46
Figure 2-14 : Les trois dispositifs les plus utilisés pour la réalisation de tomographie de résistivité électrique : (1) Wenner $\alpha$ , (2) Schlumberger et (3) Dipôle-Dipôle. La partie grisée et les flèches représentent respectivement le sol et les électrodes d'injection (C1 et C2) et de potentiel (P1 et P2). ....	48
Figure 2-15 : Disposition géométrique utilisée pour réaliser les pseudo-sections en anneau autour des galeries : la profondeur investiguée dépend de l'écartement (a ou a') (Gibert et al., 2006). A et B sont les électrodes d'injection, tandis que M et N sont les électrodes de mesure de potentiel. ....	49
Figure 2-16 : Distribution spatiale des résistivités vraies autour de la Galerie 04 (anneau 1) obtenue par essai-erreur à partir d'une modélisation 2,5D (Gibert et al., 2006). ....	50

Figure 2-17 : Résultats de la méthode de Polarisation Provoquée Spectrale : (a) courant injecté et potentiel mesuré en fonction du temps pour une fréquence donnée et (b) amplitude et phase en fonction de la fréquence.....	51
Figure 2-18 : (a) Vue en 3D du système d'acquisition des mesures PPS dans la Galerie 04 du site de Mont Terri. (b) Vue en 2D de la distribution spatiale des résistivités apparentes mesurées (points) et des 16 sections de profil inversées (lignes) (Kruschwitz et Yaramanci, 2004). .....	53
Figure 2-19 : Mesures PPS sur la pseudo-section 1 inversées avec le logiciel RES2DINV : (a) amplitude [ $\Omega$ m] et (b) phase [ $^\circ$ ] de la résistivité à la fréquence 1 Hz (d'après Kruschwitz et Yaramanci, 2004).....	54
Figure 3-1 : Schéma de la triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004). $M^+$ désigne les cations et $A^-$ les anions. ....	63
Figure 3-2 : Illustration du phénomène de flux osmotique à travers une membrane semi-perméable idéale : un gradient de salinité ( $C_j$ ) entre deux réservoirs, induit un gradient de potentiel chimique des molécules d'eau qui crée un flux osmotique $J_\pi$ (Leroy, 2005).....	66
Figure 3-3 : Expérience de <i>through-diffusion</i> : (a) dispositif expérimental et (b) courbe schématique du flux de traceur dans le réservoir aval en fonction du temps. ....	71
Figure 3-4 : Coefficient de diffusion effectif $D^*$ normalisé en fonction de la teneur en eau dans les différents milieux poreux étudiés (Lim et al., 1998). ....	89
Figure 3-5 : Schéma conceptuel de l'effet de la saturation sur l'excès de charge dans la solution porale selon le modèle de Triple couche (Revil et al., 2007). $S_{sw}$ et $S_{nw}$ correspondent respectivement à l'interface solide-solution et à l'interface air-solution. ....	91
Figure 4-1 : Trois types de représentations du signal de PPS : (a) amplitude et phase en fonction de la fréquence, (b) partie réelle et partie imaginaire en fonction de la fréquence et (c) diagramme d'Argan (Ghorbani, 2007).....	110
Figure 4-2 : Sensibilité de la distribution des temps de relaxation au paramètre Cole-Cole pour $\tau_0 = 10^{-5}$ s (Eq. 4.18). ....	113
Figure 4-3 : Illustration du modèle CPA sur un signal synthétique sous deux représentations : (a) l'amplitude et la phase en fonction de la fréquence et (b) le diagramme d'Argand (Ghorbani et al., 2007).....	114

Figure 4-4 : Modèle double Cole-Cole optimisé pour deux échantillons d'argilites du COx partiellement saturés : (a) amplitude et (b) phase en fonction de la fréquence. $w$ correspond à la teneur en eau massique (Ghorbani et al., 2009).....	115
Figure 4-5 : Modèle Cole-Cole généralisé optimisé pour deux échantillons d'argilites du COx faiblement saturés et après chauffage : (a) amplitude et (b) phase en fonction de la fréquence. $w$ correspond à la teneur en eau massique (Ghorbani et al., 2009). .....	116
Figure 4-6 : Corrélation entre la distribution de taille des grains et le déphasage du signal PPS, et influence de la salinité $C_f$ : (a) distribution de taille des grains normalisée, (b) photographie de la rugosité à la surface d'un grain et (c) déphasage du signal PPS en fonction de la fréquence (Leroy et al., 2008). .....	121
Figure 4-7 : Structures et surfaces géochimiquement actives pour deux types de minéraux argileux : (a) la kaolinite et (b) la smectite (Leroy et Revil, 2009).....	123
Figure 4-8 : Comparaison entre les conductivités effectives mesurées par Arulanandan (1969) et la prédiction du modèle proposé (Leroy et Revil, 2009).....	124
Figure 4-9 : Photographies des différents composants du SIP system : (a) Vue d'ensemble, (b) Système d'acquisition et (c) Carte PCI (ADC). .....	127
Figure 4-10 : Boîtier d'amplification : (a) photographie et (b) circuit électronique (extrait de Zimmermann et al., 2008). .....	128
Figure 4-11 : (a) Analogie en circuit électrique de l'échantillon et de son interface avec le boîtier d'amplification (extrait de Zimmermann et al., 2008) et (b) photographie de l'échantillon et identification de la zone effective des mesures (en rouge). .....	129
Figure 4-12 : Interface du programme SIP-M sous un environnement LabView.....	130
Figure 4-13 : Résultats bruts des mesures sur un échantillon du COx.....	131
Figure 4-14 : Les échantillons et le transport : (a) sac en aluminium de protection et étiquette d'identification et (b) illustration du phénomène de disquage. La flèche dessinée sur l'échantillon est perpendiculaire à la stratification et son sens indique la partie supérieure de la formation. ....	132
Figure 4-15 : Dispositif de mesure Longitudinal (Lg) pour les mesures en polarisation provoquée spectrale sur les échantillons longs d'argilites du COx : (a) photographie et (b) vue schématique du dessus. ....	133
Figure 4-16 : Dispositif de mesure Radiales (Rd) pour les mesures PPS sur les échantillons courts d'argilites du COx : (a) photographie et (b) vue schématique du dessus. ....	134
Figure 4-17 : Exemples de géométries créées sous COMSOL pour deux échantillons : un dispositif Longitudinal (a) et un dispositif Radial (b). ....	135

Figure 4-18 : Distribution de potentiel électrique déterminée par résolution de l'équation de Laplace pour deux exemples : (a) dispositif longitudinal, (b) dispositif radial et (c) échelle de couleur pour la valeur du potentiel électrique (en V) dans le milieu. ....	137
Figure 5-1 : Illustration du phénomène d'électrodifusion lié à la DCE (Revil et al., 2002).	160
Figure 5-2 : Coefficient de couplage relatif $C^r$ en fonction de la saturation $s_w$ : comparaison entre les données expérimentales (points) et le modèle proposé (lignes). La figure incluse représente l'influence du paramètre $R$ sur $C^r$ en fonction de la saturation effective $S_e$ (Revil et Cerepi, 2004). ....	165
Figure 5-3 : Logarithme de l'excès de charge par unité de volume poral en fonction du logarithme de la perméabilité : comparaison entre des données issues de la littérature et une relation empirique (Jardani et al. 2007, modifié par Bolève et al., 2009) ....	167
Figure 5-4 : Dispositif expérimental du suivi de drainage par mesure de la PS : (a) vue d'ensemble, (b) électrodes non-polarisables de petite taille ( $\times 32 + 2$ électrodes de référence), (c) transformateur analogique-digital et (d) interface d'utilisateur : logiciel de visualisation en temps réel (32 canaux). ....	169
Figure 5-5 : Validation du modèle de Revil et al. (2007) sur les données expérimentales de Revil et Cerepi (2004) : (a.) Index de résistivité, (b.) pression capillaire et (c.) coefficient de couplage en fonction de la saturation (Revil et al., 2007, Annexe A1). ....	178
Figure 5-6 : Principe du <i>pulse test</i> sur échantillons (Escoffier, 2002) ....	180
Figure 5-7 : Dispositif expérimental pour la détermination de la perméabilité dans les argilites du COx saturées en eau (extrait de Escoffier, 2002). ....	181
Figure 5-8 : Dispositif de mesure de la perméabilité des argilites partiellement saturées (Giraud et al., 2007). ....	184
Figure 6-1 : Comparaison des modèles phénoménologiques de Johansen (1975), Côté et Konrad (2005) et Lu et al. (2007) avec des données expérimentales de conductivité thermique en fonction de la teneur en eau : (a) pour un sol argileux et (b) pour un sol limono-argileux (Lu et al., 2007). ....	245
Figure 6-2 : Confrontation du modèle parallèle quadratique (QP) et du résultat des simulations numériques (NS) par la méthode des moments à des données expérimentales (Cosenza et al., 2003). ....	247
Figure 6-3 : Confrontation du modèle issu d'homogénéisation et des données expérimentales sur le COx en fonction de la saturation : (a) mesures parallèle et (b) perpendiculaires à la stratification (Gruescu et al., 2007). ....	248



Figure 6-4 : Comparaison entre le modèle Revil (2000) et les données expérimentales de Somerton (1992) sur un sable (Revil, 2000). ..... 250

## Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Composition chimique des solutions porales dans le COx (calculés par Leroy et al., 2007 à partir du modèle THERMOAR de Gaucher et al., 2006) .....	17
--	----



## Introduction

En faisant le choix du nucléaire comme principale source d'énergie électrique, la France s'est retrouvée confrontée au problème de la gestion des différents déchets radioactifs de cette industrie électronucléaire, auxquels s'ajoutent ceux de plus petits producteurs (hôpitaux, laboratoires, universités). La loi n°91-1381 du 30 décembre 1991, dite loi Bataille, a créé un Etablissement Public Industriel et Commercial (EPIC) pour prendre en charge cette problématique : l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA).

Une des missions confiées à l'ANDRA par cette loi était la recherche et l'étude de sites de stockage réversible en couche géologique profonde pour les déchets à Haute Activité et Vie Longue (HAVL). Après l'étude de plusieurs sites potentiels, les investigations ont porté sur l'étude de la formation d'argilites du Callovo-Oxfordien (COx) située dans l'est du bassin parisien. Cette formation a été choisie dans une zone tectoniquement stable pour ses propriétés de confinement des déchets, notamment sa très faible perméabilité (pour limiter les circulations hydriques) et la très grande surface spécifique de son milieu poreux (pour piéger les radionucléides issus des déchets sur la surface des minéraux). Les réalisations majeures du projet HAVL ont donné lieu à la construction d'un laboratoire de recherche souterrain à environ 500 m sous la commune de Bure (Meuse/Haute Marne, France) pour l'étude *in situ* de la formation géologique et de ses propriétés de confinement, puis à la rédaction d'un document de synthèse scientifique très complet, le Dossier 2005 Argile (ANDRA, 2005a, 2005b, 2005c).

Ces travaux ont été évalués par plusieurs commissions et organisations, et ont mené à la loi de programme n°2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. Cette loi complète les missions de l'ANDRA avec une première échéance en 2015. Dans le même temps, des études complémentaires ont été préconisées sur plusieurs points suite à l'évaluation des premiers travaux. L'un des points relevé par les commissions et organisations qui avaient été en charge de l'évaluation de la première partie du projet (entre autres études : CNE, 2006 et OCDE, 2006), concerne la nécessité d'approfondir l'étude de la zone d'endommagement autour des galeries, ainsi que son évolution. Cette zone d'endommagement est liée à excavation (généralement appelée EDZ pour *Excavation Damaged Zone*), et résulte du couplage de plusieurs facteurs. Elle se caractérise

principalement par deux états du milieu susceptibles de nuire à la sûreté du stockage : la fracturation et la désaturation de la roche. En effet, la fracturation du milieu autour des galeries pourrait créer des chemins de transports préférentiels des radionucléides après enfouissement des déchets. Un des objectifs des études menées par l'ANDRA vise, dans un premier temps, à améliorer la connaissance de l'EDZ à travers sa genèse, son évolution et son extension. Puis, dans un second temps, l'ANDRA doit développer des méthodes permettant sa détection et la résolution des problèmes potentiels que cette zone endommagée pose au stockage.

Une des difficultés de l'étude de l'EDZ est que sa physique fait appel à un ensemble de phénomènes couplés qui évoluent différentiellement dans des temps dépassant très largement la centaine d'années (Tsang et al., 2005 ; Blümling et al., 2007). Entre autres phénomènes, la genèse et l'extension de l'EDZ sont basées sur des couplages Thermiques, Hydrauliques, Mécaniques et Chimiques (couplages THMC). De plus, l'existence, autour des galeries, de cette zone endommagée perturbe les phénomènes de transports (hydriques, ioniques, thermiques). Ces perturbations doivent être prises en compte dans la simulation de l'évolution du stockage, qui est nécessaire à l'évaluation de la sûreté du site en vue d'une autorisation pour la construction du centre. De nombreuses études ont déjà été menées en laboratoire, in situ à Bure ou dans les formations servant d'analogues pour comprendre et caractériser la formation et l'évolution de l'EDZ dans les formations argileuses profondes (Blümling et al., 2007 ; Matray et al., 2007 ; Wileveau et Bernier, 2008 ; Maßmann et al., 2009). Néanmoins, l'étude même de l'EDZ pose des problèmes techniques. En effet, les méthodes de caractérisation en laboratoire peuvent poser des problèmes de représentativité et les méthodes in situ intrusives modifient le milieu avant et/ou pendant l'étude. Les méthodes géophysiques (sismiques ou électriques) permettent de pallier à ces problèmes. Cependant, l'interprétation des données géophysiques dans un tel contexte pose encore parfois des problèmes à cause d'une méconnaissance de la physique des phénomènes observés en conditions de saturation partielle et/ou en milieu fracturé.

Les méthodes de tomographie électrique (résistivité électrique et polarisation provoquée spectrale) ont déjà été utilisées à titre expérimental pour la caractérisation de l'EDZ de sites analogues au site de Bure (Kruschwitz et Yaramanci, 2004 ; Gibert et al., 2006), mais l'interprétation des résultats est restée relativement qualitative. Les récents travaux de recherches menés sur les couplages électrochimiques et électrocinétiques pour les

argilites du CO<sub>x</sub> saines (saturées en eau et non fracturées) permettent désormais une interprétation quantitative des paramètres de transport basée sur des modèles géophysiques et géochimiques (Leroy et Revil, 2004 ; Revil et al., 2005, Revil et Linde, 2006). Néanmoins, pour utiliser ces avancées dans les méthodes de détermination des paramètres de transport et les appliquer à la zone endommagée, il faut étendre ces modèles aux conditions de saturation partielle et prendre en compte la fracturation du milieu. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes limités à l'étude du comportement des argilites partiellement saturées en eau.

Ce travail de thèse a pour objectif principal de développer une approche originale des paramètres de transfert dans les argilites du CO<sub>x</sub> partiellement saturées à travers une vision cohérente du milieu poreux. L'approche qui sera proposée ici vise à définir les phénomènes de transfert hydraulique, ionique, électrique et thermique à partir d'un petit nombre de paramètres. Une fois mesurés par des méthodes géo-électriques non intrusives, ces paramètres permettent donc de déterminer tout un ensemble de propriétés de transport du milieu. Ce travail de thèse démontrera l'interopérabilité de ces paramètres clés dans le milieu à travers plusieurs chapitres traitant des différents types de transfert.

Le premier chapitre de cette thèse portera sur une contextualisation de la problématique de stockage des déchets radioactifs. Après un bref rappel des missions de l'ANDRA, le laboratoire souterrain du site de Bure et sa formation hôte, les argilites du Callovo-Oxfordien seront présentés. Le chapitre se terminera sur courte description des programmes de recherches en cours et à venir, ainsi que sur les principes de stockages prévisionnels.

Le deuxième chapitre proposera un état de l'art des connaissances acquises sur la zone endommagée (EDZ). Tout d'abord, un récapitulatif des connaissances générales sur la formation et l'évolution de l'EDZ sera proposé, suivi d'une description d'autres sites d'étude de l'EDZ en formation argileuse profonde. Ensuite les méthodes d'études du comportement de la zone endommagées seront décrites selon trois modalités : en laboratoire, in situ intrusives et in situ non-intrusives. C'est sur le développement de cette dernière approche qu'a porté ce travail de thèse.

Le troisième chapitre traitera des phénomènes de diffusion ionique dans les argilites du CO<sub>x</sub> et ses liens avec le problème électrique. Dans un premier temps, un état de l'art des

modèles de diffusion en conditions saturée permettra d'introduire le travail réalisé sur la modélisation de diffusion de traceur ionique et publié sous la forme d'un article dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Le deuxième temps du chapitre étendra notre approche des phénomènes de diffusion au milieu partiellement saturé. Cette présentation se fera autour d'un article publié dans la revue *Journal of Colloid and Interface Sciences*, qui présente une approche nouvelle pour la modélisation de la diffusion ionique en milieu poreux non saturé, et ses liens avec paramètres pouvant être mesurés par des méthodes électriques.

La plus grande part du volet expérimental de ce travail de thèse sera présentée dans le quatrième chapitre consacré à la méthode de polarisation provoquée spectrale. Après une définition de cette méthode, une première partie du chapitre présentera un état de l'art des modèles empiriques et mécanistiques à même d'interpréter des données de polarisation provoquée. La seconde partie de ce chapitre présentera le matériel et dispositif de mesure de polarisation provoquée spectrale sur les argilites du COx. La troisième partie sera composée d'un nouveau modèle mécanistique que nous proposons pour expliquer la polarisation provoquée dans les argilites partiellement saturées en eau. Ce travail sera présenté sous la forme d'un article scientifique publié dans la revue *Geophysical Journal International*. Dans cet article, nous comparons nos résultats expérimentaux à ceux du modèle que nous avons développé.

Le cinquième chapitre traitera des phénomènes de couplage électrocinétique dans les milieux poreux partiellement saturés en eau. La première partie du chapitre sera un état de l'art des connaissances à ce sujet. La seconde partie traite du développement d'un nouveau modèle décrivant les phénomènes de couplages électrocinétiques. Ce travail, publié dans la revue *Geophysical Research Letters*, a mis en évidence la possibilité de suivre le drainage d'une colonne de sable à l'aide d'une méthode électrique passive : la polarisation spontanée à travers un phénomène de couplage appelé électrofiltration. La troisième partie de ce chapitre s'intéresse aux bases théoriques nécessaires à l'application de cette méthode au monitoring de la désaturation des argilites du COx en couplant cette méthode aux travaux hydromécaniques déjà menés sur le COx. Ce modèle et cette méthode ainsi développés ont été testés sur des échantillons d'argilites. Les résultats de cette étude seront présentés dans une publication sous presse dans la revue *Water Resources Research*.

Le sixième chapitre proposera une méthode visant à déterminer la conductivité thermique dans les argilites du COx partiellement saturées en eau à partir des paramètres que nous aurons utilisés dans les chapitres précédents. Le modèle et sa confrontation avec des données expérimentales réalisées par l'ANDRA sera présenté sous la forme d'un article publié dans *Hydrology and Earth System Sciences*.





# Chapitre I : La formation du COx et le laboratoire souterrain de Bure

## 1.1. Les missions de l'ANDRA

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA) est issue d'une scission du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) en novembre 1979 pour répondre à la question du stockage des déchets radioactifs. La loi n°91-1381 du 30 décembre 1991, dite Loi Bataille, en a fait un Etablissement Public Industriel et Commercial (EPIC) indépendant placé sous la tutelle des ministères en charge de l'énergie, de la recherche et de l'environnement. L'ANDRA est chargée de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France. Plus récemment, la loi de programmation n°2006-739 du 28 juin 2006, complète et précise les missions de l'ANDRA qui deviennent dès lors :

- Réaliser l'inventaire des matières et des déchets radioactifs en France,
- Collecter les objets radioactifs des particuliers et des collectivités locales,
- Gérer les déchets radioactifs de l'industrie électronucléaire, des hôpitaux, des laboratoires et des universités,
- Rechercher des solutions de stockage pour tous les déchets radioactifs ultimes,
- Exploiter et surveiller des centres de stockage sûrs pour l'homme et l'environnement,
- Sécuriser et remettre en état les sites pollués par la radioactivité,
- Informer le public sur ses missions et ses enjeux et diffuser la culture scientifique,
- Diffuser ses savoir-faire à l'international.

Parmi ces missions, la gestion des déchets à Haute Activité et Vie Longue (HAVL) et leur stockage sont les activités qui demandent le plus de recherche et de développement. En effet, ces déchets, qui proviennent essentiellement de l'industrie électronucléaire, ne représentent que 0,2% du volume total des déchets radioactifs français mais concentrent plus de 91,7% de la radioactivité. La solution envisagée pour cette catégorie de déchet est le stockage réversible en couche géologique profonde.

Dans un premier temps, l'ANDRA avait lancé l'étude de trois sites en parallèle : deux sites dans des formations argileuses (Bure et Marcoule) et un site dans une formation

granitique (La Chapelle-Bâton). A l'issue d'études préliminaires, c'est un site argileux, le site de l'Est (Bure) qui a été retenu pour des études complémentaires. La formation visée est la couche des argilites du Callovo-Oxfordien (COx) qui se situe dans l'Est du bassin parisien, entre 420 et 550 m de profondeur. Afin de mieux caractériser cette couche géologique, un laboratoire d'étude souterrain a été creusé au sein de la formation (Fig. 1-1).



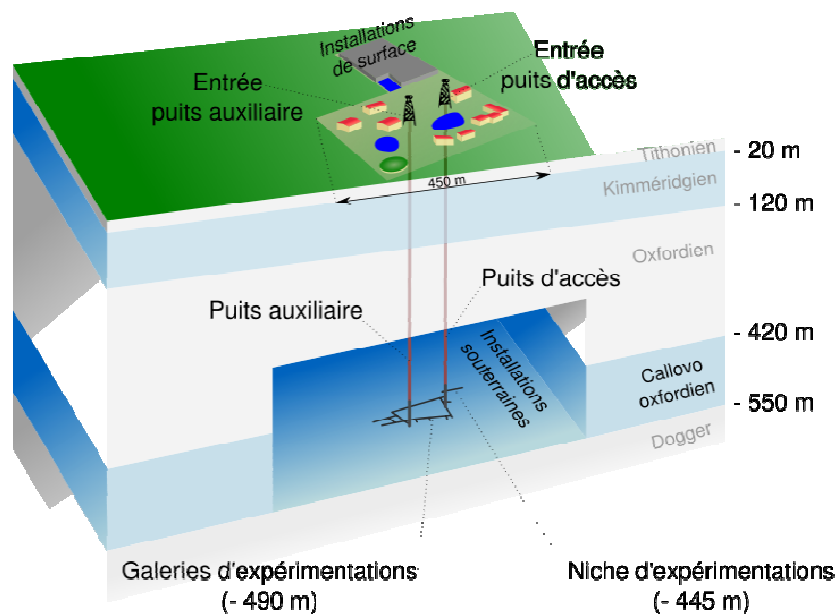
**Figure 1-1 : Localisation géographique du laboratoire de recherche souterrain du site de Bure (ANDRA, 2005a)**

## **1.2. Le laboratoire souterrain de Bure**

En 1998, par l'arrêté n° 98-776 du préfet de la Meuse, l'ANDRA a reçu l'autorisation d'exploiter une Installation Classée pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumise à déclaration (dont l'utilisation et l'entreposage de sources radioactives scellées). Le décret autorisant l'ANDRA à installer et exploiter un laboratoire souterrain sur le territoire de la commune de Bure (Meuse) parut en Août 1999 et sa construction commença en janvier 2000.

Dès le début, le laboratoire souterrain fut conçu comme un site destiné à étudier la possibilité d'un stockage réversible dans la couche géologique profonde du COx. Il s'agissait donc d'un laboratoire de recherche dans lequel ne devait être présent aucun déchet radioactif mais uniquement des équipements scientifiques et techniques visant à améliorer les connaissances sur la formation. Depuis la loi de programmation du 28 juin 2006, qui confirme que le site de l'Est est le plus à même de recueillir les déchets radioactifs HAVL, le laboratoire souterrain devint, en plus d'un moyen efficace d'étude de la formation, le terrain d'expérimentation des techniques d'ingénierie pour l'amélioration de la sûreté d'un futur stockage réversible dans la formation du COx.

Le laboratoire est constitué d'installations de surface situées sur la commune de Bure (Meuse) et d'installations souterraines dans la couche du COx (Fig. 1-2). Au droit de la commune de Bure, l'épaisseur de la formation des argilites du Callovo-Oxfordien est de 130 m (entre 420 et 550 m de profondeur). Les installations souterraines sont divisées en deux niveaux dans la couche du COx : une niche d'expérimentation (à - 445 m) et des galeries d'expérimentations (à - 490 m, le centre de la couche). En 2007, les galeries forment déjà un réseau de 485 m de long et dont l'extension se fait en continu avec le développement des programmes de recherche. Deux puits verticaux relient la surface et les galeries : le puits principal et le puits auxiliaire (tous les deux équipés d'ascenseurs).



**Figure 1-2 : Bloc diagramme de la situation du laboratoire souterrain de Bure (ANDRA)**

La création du laboratoire souterrain de Bure a permis un accès direct à la formation pour le programme de recherche et donc la mise en œuvre de projets impossibles à réaliser en forage. Après 15 années de recherche sur le site de Bure, l'ANDRA a édité un référentiel de toutes les connaissances acquises sur le site Meuse/Haute-Marne : le Dossier 2005 Argile (ANDRA, 2005a). Dans ce référentiel, l'ANDRA décrit le système du site de façon pluridisciplinaire et à différentes échelles : du contexte géologique régional aux interactions ioniques dans l'espace poral du CO<sub>x</sub>. Ainsi, l'ANDRA définit la zone de transposition : une zone de 250 km<sup>2</sup> autour du laboratoire où les propriétés du CO<sub>x</sub> définies dans le laboratoire sont transposables et où le stockage serait envisageable. C'est dans cette zone que se fait le développement et le catalogage de la connaissance des différentes caractéristiques du milieu, ainsi que leurs variations latérales et verticales.

## 1.3. Les argilites du COx

### 1.3.1. Localisation géologique de la formation

Le site de l'Est, à cheval sur la Meuse et la Haute Marne, est situé à l'Est du Bassin de Paris (Fig. 1-3), dans le synclinal de Savonnières entre deux systèmes de failles : le fossé de Gondrecourt à l'est et les fossés de la Marne et de Joinville à l'ouest. Les argilites sont des roches sédimentaires dont le dépôt date de la période Jurassique (Mésozoïque), entre le Malm et le Dogger, il y a environ 160 millions d'années.



Figure 1-3 : Positionnement du site à l'échelle du bassin sédimentaire de Paris (ANDRA, 2005a)

Les argilites du COx sont situées dans l'alternance sédimentaire de marnes, calcaires et argiles du Bassin de Paris, entre le Dogger calcaire et l'Oxfordien calcaire (Fig. 1-4). La couche des argilites du COx se situe entre 420 et 550 m de profondeur au niveau du site de l'Est. L'épaisseur de cette couche dans la zone de transposition est de l'ordre de 130 m. Le pendage des couches est relativement faible (de l'ordre de 1 à 1,5° vers le Nord Ouest).

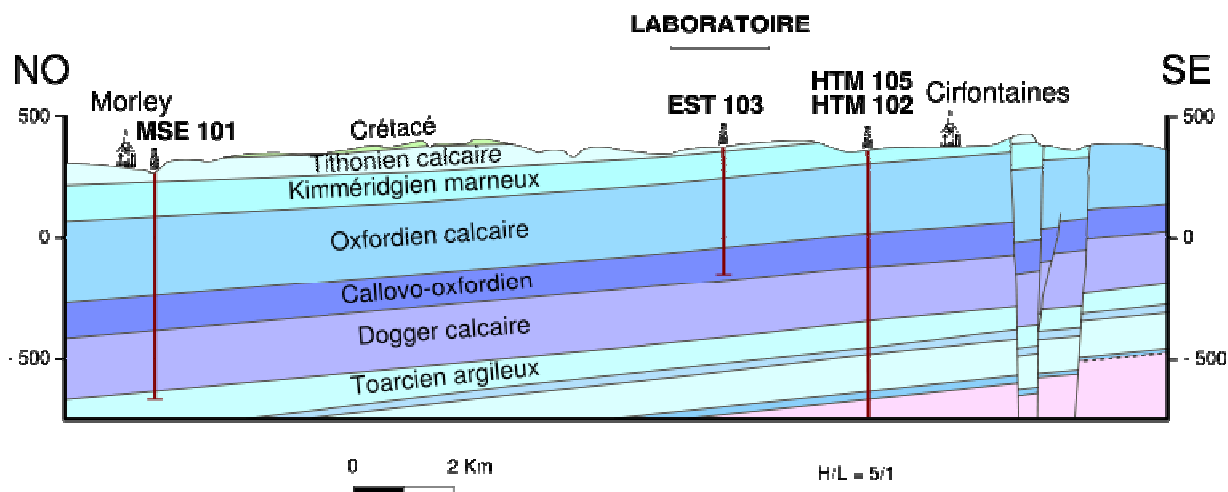


Figure 1-4 : Coupe géologique Nord-Ouest/Sud-Est du site de l'Est (ANDRA)

La zone de transposition présentée par l'ANDRA est définie par une relative stabilité tectonique du site et son absence de grand système de faille. Ces caractéristiques sont nécessaires pour la sûreté et la pérennité d'un stockage de déchets radioactifs HAVL.

### 1.3.2. Les caractéristiques minérales et texturales du COx

La couche sédimentaire du Callovo-Oxfordien peut se décomposer en cinq lithofaciès (ou unités) selon sa géologie (C2a, C2b1, C2b2, C2c et C2d) ou en trois zones selon l'organisation des feuillets d'illite et de smectite ( $R_{0A}$ ,  $R_{0B}$  et  $R_1$ ). Sur l'ensemble de la formation, on peut schématiser sa composition comme suit (Gaucher et al., 2004 ; ANDRA, 2005a ; Fig. 1-5) :

- Des minéraux argileux (de 20 à 50 % sur l'ensemble de la couche, mais de 40 à 50 % dans sa partie centrale : C2b1 et C2b2) : il s'agit principalement d'illite et d'interstratifiés illites/smectites, mais aussi de la kaolinite dans la partie inférieure.
- Des carbonates (de 30 à 40 % dans la zone  $R_{0A}$  et entre 20 et 30 % dans le reste de la formation) : la calcite est le constituant majoritaire de la phase carbonatée, de la dolomite est présente, mais en quantité beaucoup plus faible.
- Des tectosilicates (de 20 à 30 % en moyenne) : quasi-exclusivement constitués de quartz.
- De la pyrite (1 à 2 % en moyenne).

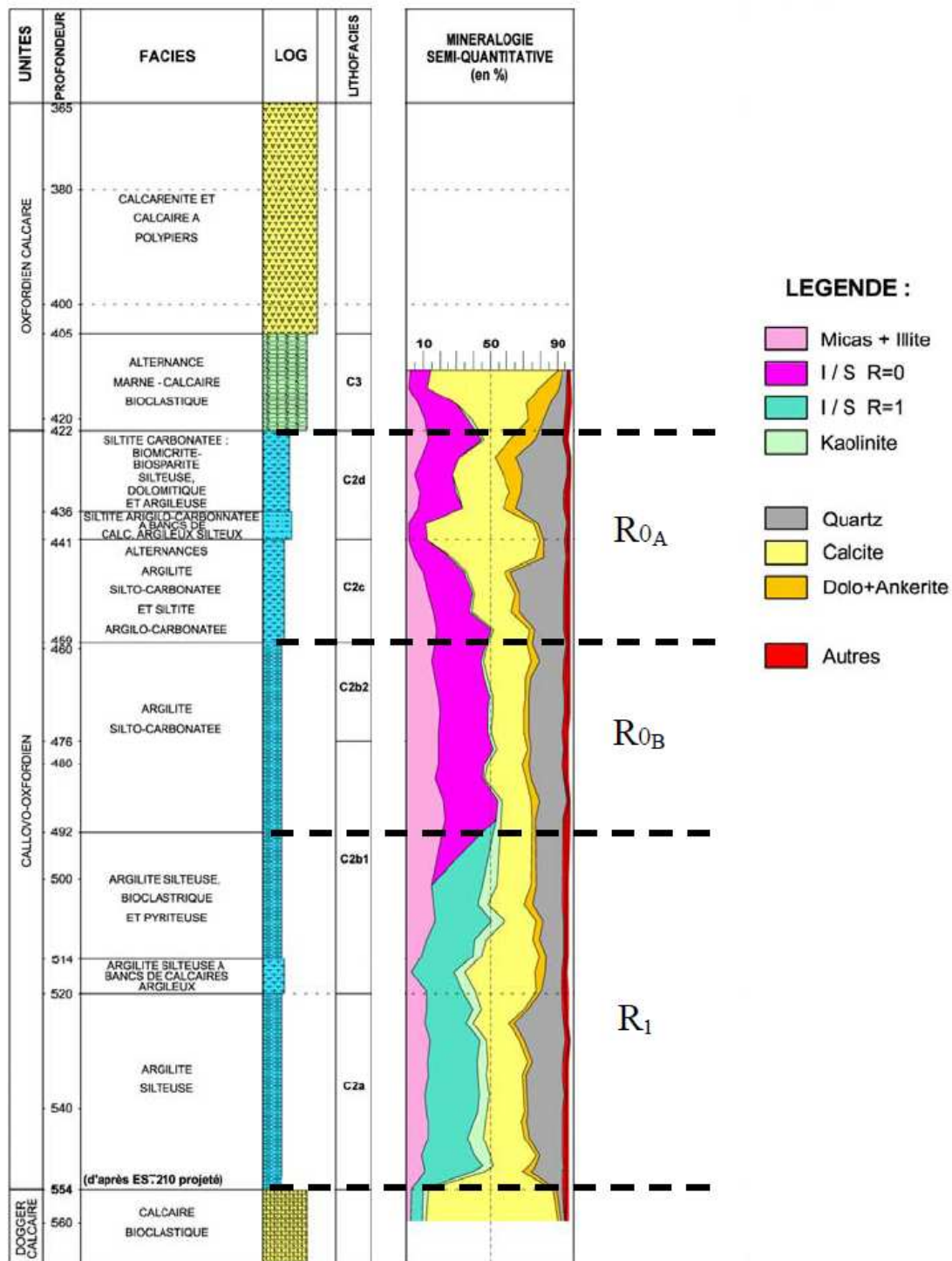
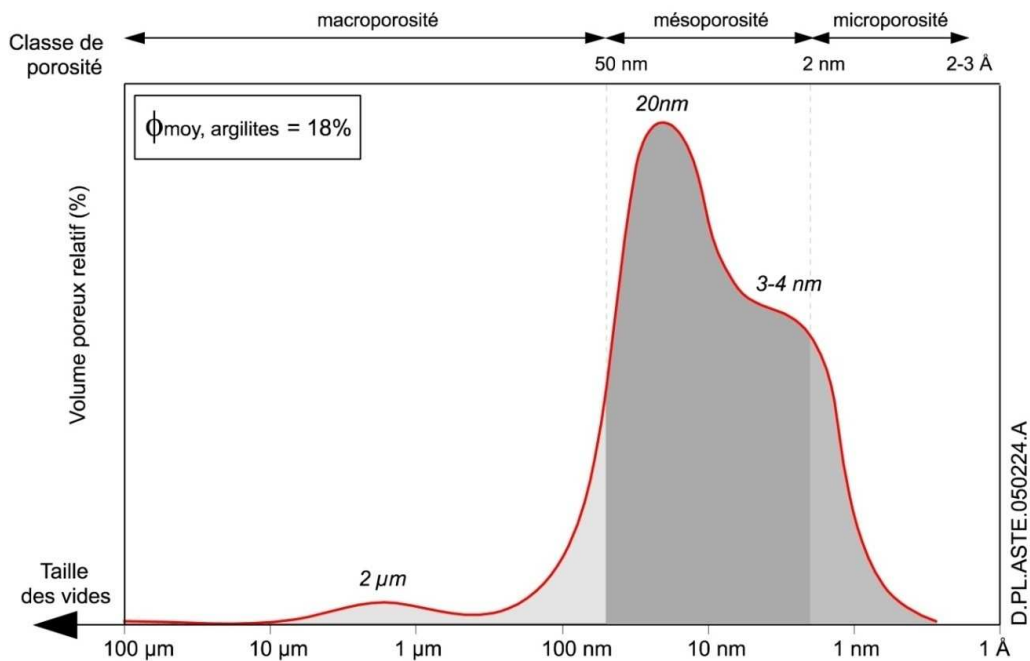


Figure 1-5 : Variations lithologiques et minéralogiques verticales du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 2005a)

Une autre caractéristique fondamentale de la formation est sa porosité, laquelle est liée en partie à la composition minéralogique de la roche. La forte teneur en argile de la roche ainsi que des phénomènes sédimentaires et diagénétiques font du COx une formation principalement micro- ou mésoporeuse (Fig. 1-6). Les différents travaux menés sur l'étude de



la porosité de ces argilites ont permis de décrire ses variations verticales (ANDRA, 2009) et de proposer une distribution de taille des pores dans une des unités (ANDRA, 2005a ; Fig. 1-6). Cette vision schématique propose trois catégories de pores : micro-, méso- et macropores. Cette prépondérance de la micro- et de la mésoporosité du milieu implique des propriétés géochimiques particulières du matériau sous la forte influence des interfaces solide-solution, comme la forte composante d'eau liée ou les phénomènes d'exclusion anionique.



**Figure 1-6 : Distribution schématique de la taille des pores dans l'unité C2b (ANDRA, 2005a)**

Il est à noter que la forte teneur en minéraux argileux et donc les faibles tailles de pores génèrent une très grande surface spécifique du milieu : d'environ 10 m<sup>2</sup>/g pour les parties les plus carbonatées (dans les unités C2d ou C2c) à une moyenne de 30 m<sup>2</sup>/g dans les parties les plus argileuses du COx (C2b1, C2b2), avec des maxima allant jusqu'à 39,5 m<sup>2</sup>/g (Gaucher et al., 2004).

L'ensemble des travaux menés sur les paramètres texturaux des argilites permet de se faire une représentation de la microstructure de l'argilite (Sammartino, 2001 ; ANDRA, 2005a ; Fig. 1-7).

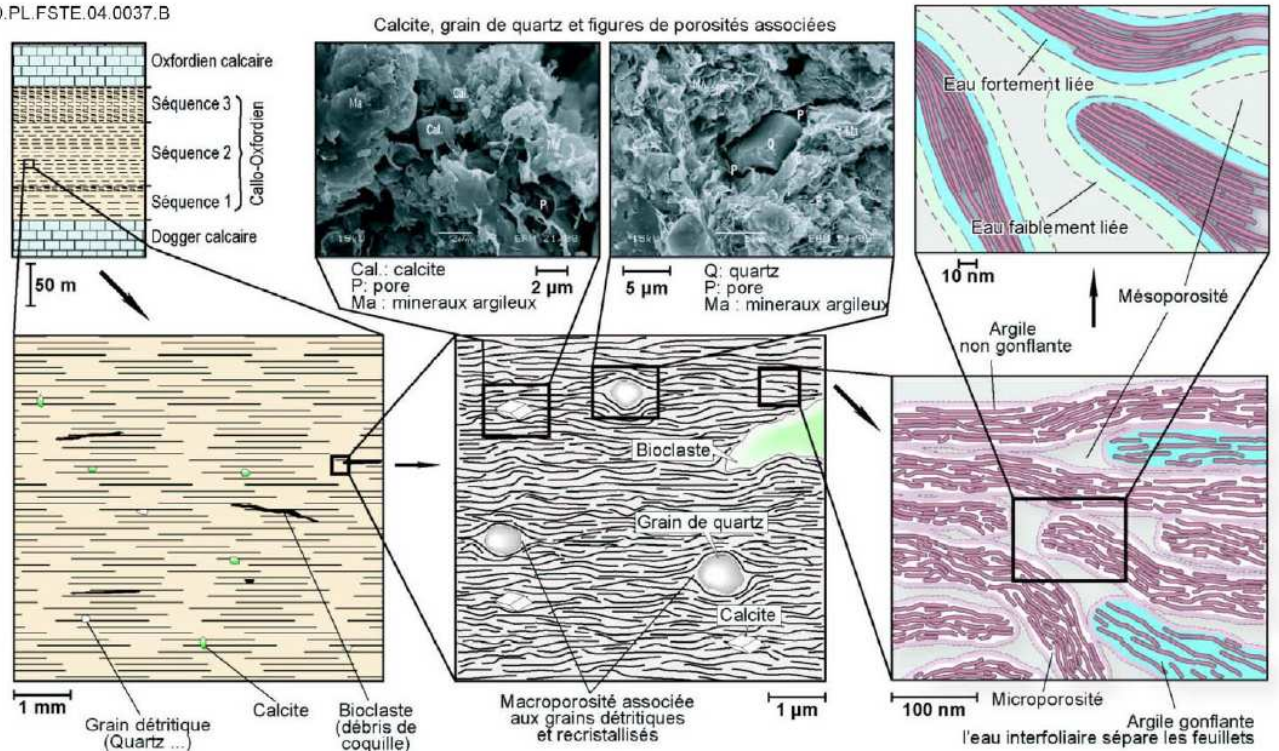


Figure 1-7 : Représentation schématique multi-échelle de la structure des argilites du COx (ANDRA, 2005a)

### 1.3.3. Les caractéristiques géochimiques des interfaces solide-solution dans les argilites du COx

L'une des caractéristiques des roches à forte teneur en argiles est la présence d'une charge électrique des surfaces minérales et sa forte influence sur la solution porale. En effet, les minéraux argileux comme l'illite ou la smectite présentent des surfaces chargées négativement qui génèrent une Double Couche Electrique (DCE). L'influence de cette DCE est d'autant plus importante que la force ionique ou la taille des pores est faible. Les interactions solide-solution vont donc jouer un rôle prépondérant dans la composition de la solution porale, mais aussi dans les phénomènes de transport ionique. De nombreuses études ont été menées sur l'importance de ces interactions (parmi les plus récentes : Leroy 2005 ; Leroy et al., 2007 ; Tournassat et al., 2007 ; Apello et al., 2008).

Un récent modèle d'interface a été développé par Leroy et Revil (2004) dans le cadre de la thèse ANDRA de Philippe Leroy (Leroy, 2005) : le modèle de triple couche électrique (Triple Layer Model, TLM). Ce modèle discrétise l'espace poral en trois compartiments de compositions ioniques différentes. Les deux premiers compartiments (ou couches) visent à

compenser le déficit de charges positives dans le milieu (dû aux surfaces minérales chargées négativement) par un excès de cations (appelés contre-ions) dans l'eau porale (Fig 1-8):

- La couche de Stern, qui se décompose elle-même en un plan interne IHP (Inner Helmholtz Plane) et un plan externe OHP (Outer Helmholtz Plane) selon que les ions fixés dans la couche de Stern créent des complexes de sphère interne ou externe avec les surfaces minérales.
- La couche diffuse, dont la longueur par rapport au minéral correspond à deux fois la longueur de Debye. Elle peut contenir des anions, mais reste électriquement chargée positivement pour contrebalancer les charges de surface non contrebalancées par la couche de Stern.
- L'électrolyte libre, qui est électriquement neutre car suffisamment éloigné de la surface minérale pour ne pas être influencé par les charges minérales. Il est à noter que la petite taille des pores du COx ne permet pas la présence d'un électrolyte libre dans toute la roche.

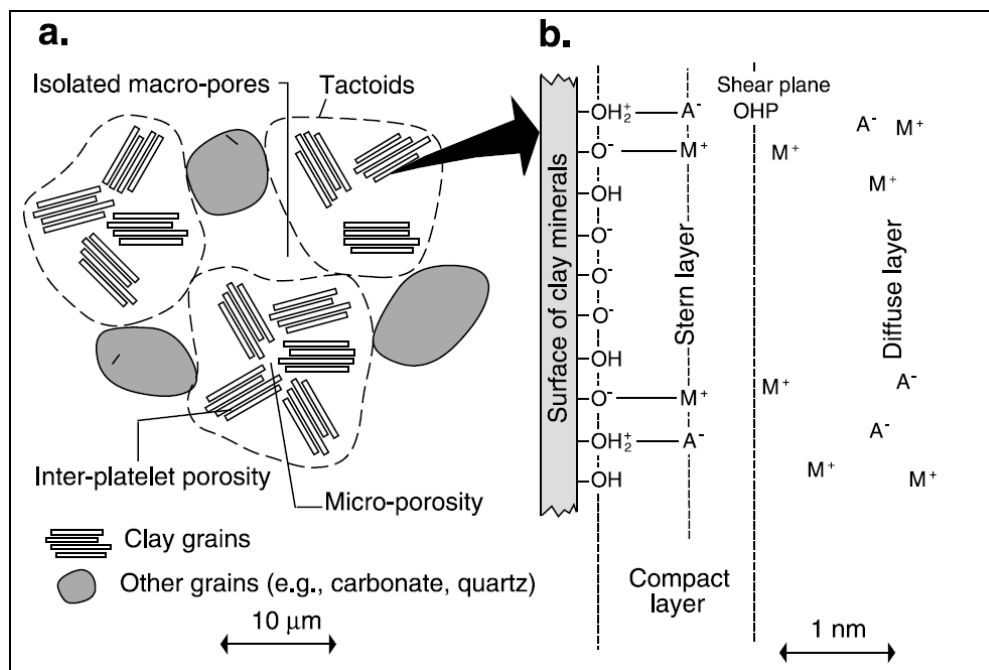


Figure 1-8 : Schéma de la triple couche électrique de Leroy et Revil (2004). M<sup>+</sup> désigne les cations et A<sup>-</sup> les anions (Revil et al., 2005).

L'influence de l'interface sur la distribution des ions dans l'eau porale a des conséquences sur la composition de la solution porale : l'exclusion anionique. L'exclusion anionique est le principe selon lequel les anions de la solution porale ne peuvent pénétrer dans toute la porosité du fait de leur charge. Certains auteurs parlent d'une porosité accessible aux

anions par opposition à celle qui ne l'est pas. Le modèle Leroy et Revil (2004) et ses développements aux paramètres de transports (Leroy et al., 2006), n'utilisent pas cette notion de porosité accessible, mais il traite du milieu à l'échelle d'un VER (Volume Élémentaire Représentatif) par des méthodes de prise de moyenne volumique.

Afin de déterminer la composition chimique locale de la solution porale, Leroy et al. (2007) proposent de s'appuyer sur le modèle de triple couche ainsi que sur le modèle THERMOAR proposé par Gaucher et al. (2006). THERMOAR est un modèle issu du projet du même nom visant à déterminer la composition chimique globale de la roche à partir de la minéralogie et des équilibres géochimiques. Leroy et al. (2007) redéfinissent les catégories de pores : les macropores sont les pores dans lesquels il y a présence d'un électrolyte libre, par opposition aux micropores où il n'y en a pas (l'eau porale est directement influencée par les effets d'interfaces). Le tableau 1-1 présente une composition chimique simplifiée de la solution porale comparée du modèle THERMOAR (dans les macropores) de Gaucher et al. (2006) et des compositions locales dans les micropores calculées selon le modèle de Leroy et al. (2007).

**Tableau 1-1 : Composition chimique des solutions porales dans le COx (calculés par Leroy et al., 2007 à partir du modèle THERMOAR de Gaucher et al., 2006)**

Especies ioniques	Concentration dans les macropores [mol L <sup>-1</sup> ]	Concentration dans les micropores [mol L <sup>-1</sup> ]
Na <sup>+</sup>	$3,15 \times 10^{-2}$	$6,26 \times 10^{-2}$
K <sup>+</sup>	$6,50 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-2}$
H <sup>+</sup>	$5,01 \times 10^{-8}$	$9,95 \times 10^{-8}$
Ca <sup>2+</sup>	$9,50 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-2}$
Mg <sup>2+</sup>	$8,10 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-2}$
Cl <sup>-</sup>	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-2}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$2,10 \times 10^{-2}$	$5,32 \times 10^{-3}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,20 \times 10^{-3}$	$6,04 \times 10^{-4}$

La notion de porosité accessible aux anions est aussi très utilisée dans le cadre des problématiques de modélisation des phénomènes de diffusion ionique dans les roches à fraction argileuse comme le COx : elle peut être mesurée expérimentalement par interprétation de la phase transitoire dans les essais de through-diffusion (ANDRA, 2005a ; Descostes et al., 2008).

Néanmoins, il existe d'autres approches qui utilisent les propriétés particulières de cette interface solide-solution pour déterminer les paramètres de transport diffusif. Par exemple, Bourg (2004) et Bourg et al. (2006) proposent un modèle compartimentant le milieu poreux en trois chemins de diffusion : un chemin affranchi des interactions solide-solution et deux autres qui le prennent en compte de deux façon différentes. Ils proposent ensuite d'additionner les flux ioniques dans les différents chemins pour prédire le flux diffusif à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif.

Enfin, il existe des modèles basés directement sur un modèle d'interaction solide-solution, comme Apello et Wersin (2007) qui proposent un modèle basé sur la DCE et des phénomènes d'équilibre de Donnan. Ou bien Revil et Leroy (2004) qui proposent des équations de transports couplés dans les argilites du COx basées sur le modèle de triple couche, et Leroy et al. (2006) qui présentent un modèle de diffusion ionique dans la bentonite.

#### **1.3.4. Propriétés de rétention du Callovo-Oxfordien**

Les roches argileuses se caractérisent aussi généralement par des propriétés de rétention importante. Ce qui présente un avantage important pour l'utilisation des argilites du COx comme formation hôte de déchets radioactifs susceptibles de relâcher dans le milieu des Radionucléides (Rn) et des Toxiques chimique (T).

L'ANDRA travaille à la caractérisation des propriétés de rétention de ces polluants afin de pouvoir prévoir les phénomènes de transfert du centre de stockage à l'homme (ANDRA, 2005b). L'eau et la roche sont considérées en équilibre à l'échelle de la formation et les paramètres physico-chimiques constants pour chaque lithofaciès. L'hypothèse de transfert est que les radionucléides et les toxiques migrent dans le milieu à l'état de traces. A partir de ces prémices, il devient possible d'utiliser un coefficient de partage (entre ce qui migre et ce qui s'adsorbe) classiquement appelé  $K_d$ . L'utilisation de ce coefficient nécessite de considérer l'adsorption comme réversible et le nombre de sites d'adsorption disponibles plus grand que la quantité de matière à adsorber (les sites ne sont pas saturés). Ces hypothèses ont été vérifiées et l'utilisation du  $K_d$  validée pour le COx (ANDRA, 2005b).

Ces coefficients de partage ont été déterminés expérimentalement pour tous les types de radionucléides et de toxiques chimiques susceptibles de migrer à partir des déchets. Cette

détermination s'est faite principalement en cuve (dit en *batch*), c'est-à-dire par suivi de la concentration dans une suspension de roche broyée sur de longs laps de temps. Cette méthode expérimentale a parfois été complétée par des expériences sur des roches broyées en colonne et capillaire, ou sur des échantillons non perturbés par l'interprétation d'essais de diffusion. Le référentiel ANDRA (2005b) présente un récapitulatif des valeurs de  $K_d$  pour tous les radionucléides et toxiques à considérer dans le cas d'un stockage de déchets radioactifs. Il est à noter que ces valeurs de coefficients de partage indiquent de bonnes propriétés de rétention.

Un paramètre plus global pour caractériser la rétention est la capacité d'échange cationique (CEC). Ce paramètre ne dépend pas d'un élément particulier, mais présente une capacité à retenir (ou échanger) les cations pour un milieu poreux. Des travaux ont différencié la CEC de la roche totale et celle de la fraction argileuse (< 2  $\mu\text{m}$ ). On notera que la CEC des argilites du COx est très importante (Fig. 1-9), ce qui fait du milieu une formation adaptée au stockage de déchets radioactifs.

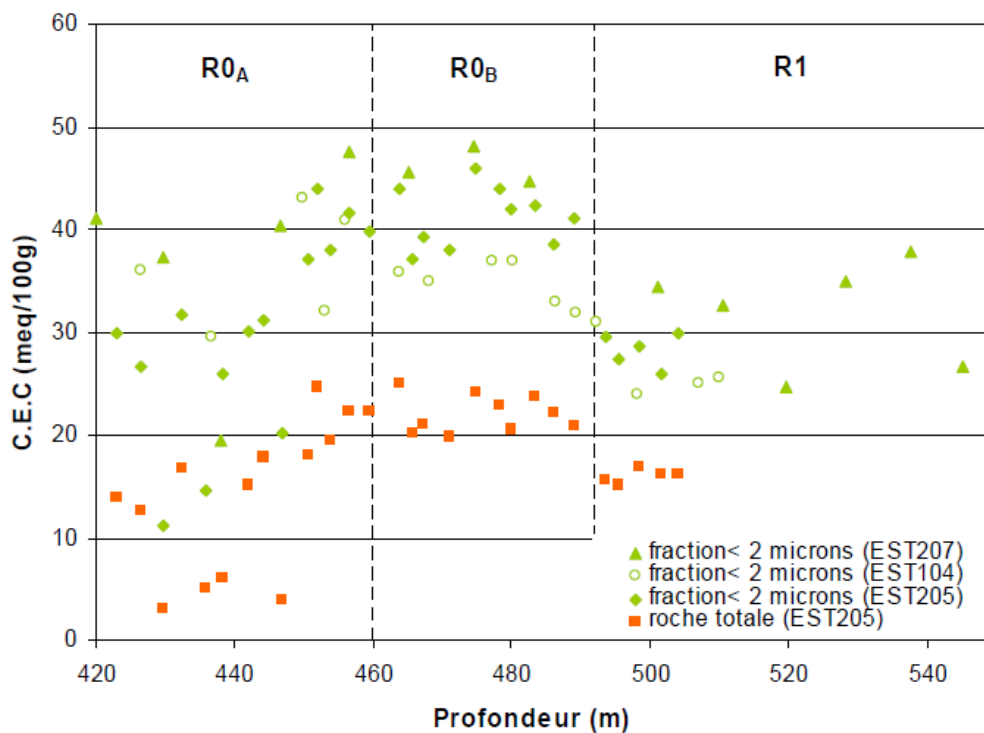


Figure 1-9 : Mesures de CEC par échange d'ions avec une molécule fortement sorbante (cobaltihexamine) sur échantillons d'argilites carottés sur le site du Laboratoire (ANDRA, 2009).

### **1.3.5. Les propriétés de transport des argilites du COx**

Dans le choix d'une formation hôte pour les déchets radioactifs à Haute Activité Vie Longue, les propriétés de transfert des solutés ont une importance capitale. En effet, il est impératif de comprendre les mécanismes susceptibles de faire migrer les radionucléides et les toxiques chimiques dont on a vu les propriétés de rétention au chapitre précédent, pour anticiper et prévoir une sécurisation maximale du site et de son environnement.

Le Dossier 2005 Argile relève deux mécanismes de transfert de soluté à considérer dans les argilites du COx à l'échelle macroscopique : la diffusion et le transport convectif. De nombreuses études ont été menées sur les argilites du site de l'Est, *in situ* ou en laboratoire, pour caractériser ces paramètres de transfert dans les argilites *saines*. Le qualificatif « *saines* » signifie « avec des propriétés physico-chimiques représentatives de son état naturel » (saturées en eau, non fracturées et sans perturbation géochimique) (ANDRA, 2005a).

#### **1.3.5.1. Transfert advectif**

Le transfert advectif est le mécanisme de transfert lié aux gradients de pression dans la roche et dépendant d'une propriété intrinsèque de cette roche liée à la très petite taille de ses pores : sa perméabilité. La perméabilité de la formation a été étudiée par des mesures en laboratoire (par exemple : Escoffier et al., 2000 ; Homand et al., 2004 ; ANDRA, 2005a ; Fig. 1-10) et par des mesures *in situ* dans les forages sur le site (par exemple : Delay et Distinguin, 2004 ; Delay et Cruchaudet, 2004 ; ANDRA, 2005 ; Distinguin et Lavanchy, 2007 ; Fig. 1-11). Il est important de noter que dans ce genre de formation riche en argile, la détermination de ces paramètres est soumise à beaucoup d'incertitudes liées aux limites de validité des lois utilisées (loi de Darcy) et aux nombreux phénomènes qui entrent en jeu, notamment la structuration de l'eau ou la déformation du milieu poreux (ANDRA, 2005a).

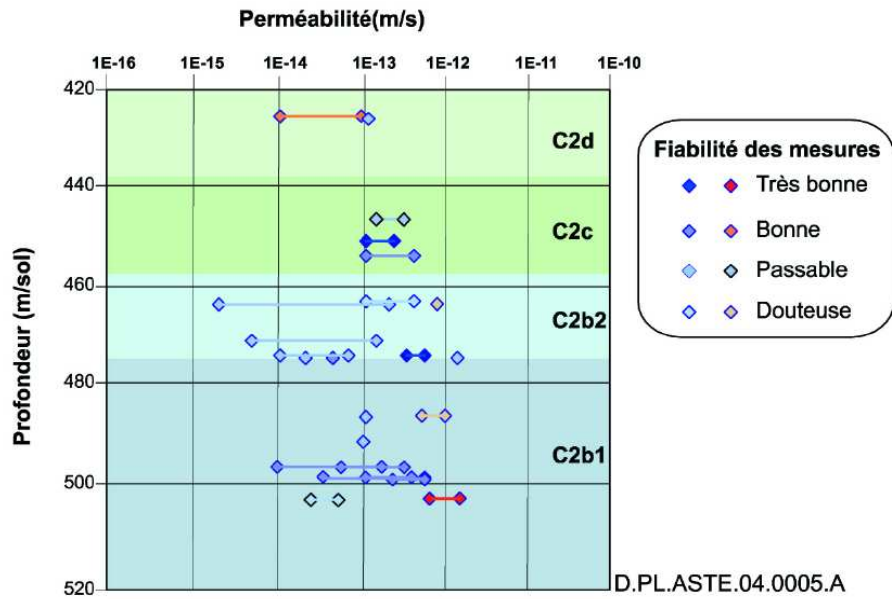


Figure 1-10 : Conductivités hydrauliques mesurées sur des échantillons du COx (ANDRA, 2005a d'après ANTEA, 2004) (en bleu, perméabilité verticale ; en rouge, perméabilité horizontale)

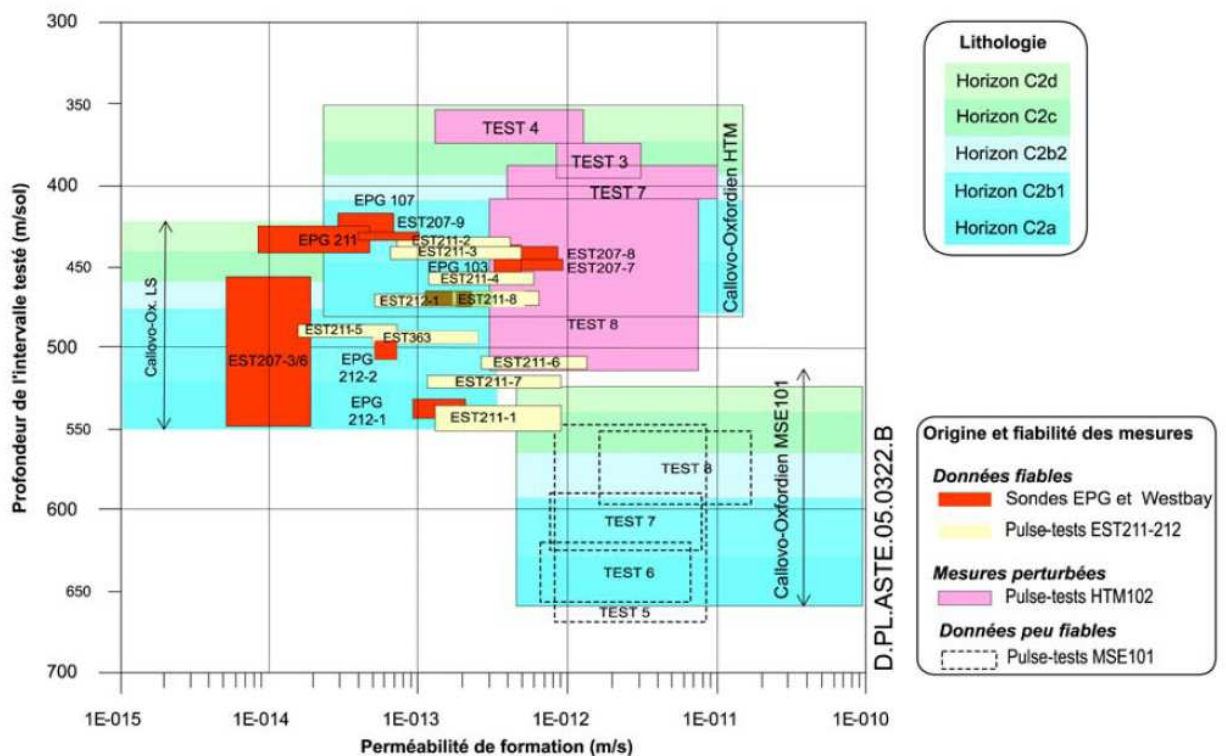


Figure 1-11 : Conductivités hydrauliques des formations déduites de mesures *in situ* (ANDRA, 2005a d'après ANTEA, 2004 et Colenco, 2005)

La fourchette de valeurs de perméabilités retenue en général pour les argilites saines du COx est de  $10^{-19}$  à  $10^{-21}$  m<sup>2</sup> (Escoffier et al., 2000 ; Gasc-Barbier et al., 2004 ; ANDRA,



2005a). Certains auteurs ont observé une faible anisotropie du milieu liée à la stratification, la perméabilité peut donc être considérée comme un tenseur. L'ANDRA a relevé que la perméabilité verticale (perpendiculaire aux plans de stratification) était, au maximum, plus faible d'un ordre de grandeur que la perméabilité horizontale (parallèle aux plans de stratification). Les incertitudes observées sur les mesures peuvent mettre en doute une anisotropie dans le milieu.

### 1.3.5.2. Transfert par diffusion

Etant donnée la très faible perméabilité de la formation, les phénomènes de diffusion ioniques vont être prépondérants. De la même manière que pour la perméabilité, des tests de diffusion ont été réalisés *in situ* (ANDRA, 2005a ; Dewonck et al., 2006) et en laboratoire par des expériences de through-diffusion sur des échantillons (Melkior et al., 2004, 2005, 2007 ; Bazer-Bachi et al., 2005, 2007 ; Descostes et al., 2008). Les tests de diffusion ont été menés avec des traceurs radioactifs neutres (eau tritiée : HTO) et chargés (anions :  $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ , et cations :  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$ , ...) afin de mettre en évidence les différents phénomènes liés aux interactions solide-solution : exclusion anionique et sorption sur la surface des minéraux (ce qui se traduit par un effet retard sur le transfert diffusif des cations).

Les résultats expérimentaux montrent que les coefficients de diffusion effectifs dans les argilites du COx sont faibles mais varient en fonction de la charge du traceur :

- Pour l'eau tritiée (HTO), la valeur moyenne retenue par le Dossier 2005 Argile est la moyenne des coefficients mesurés sur site  $D = 2,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  avec une porosité accessible de 16 %.
- Concernant les anions, la valeur de référence est  $D = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (à partir des valeurs mesurées avec  $\text{Cl}^-$  et  $\text{I}^-$ ) tandis que la porosité accessible n'est plus comprise qu'entre 5 et 9 %.
- Pour les cations, la valeur de référence dépend très fortement du cation (par exemple, pour Cs :  $D = 2,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Melkior et al. (2007) ont mesuré des coefficients de diffusion effectifs  $D_e \in [2,1; 20] \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour un ensemble de cations.

La partie centrale du COx présente uniquement de faibles variations verticales et latérales dans les coefficients de diffusion effectifs déterminés expérimentalement (Fig. 1-12). Par contre la faible anisotropie du milieu constatée pour la perméabilité semble confirmée par

les coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée : Pocachard et al. (1997) a mis en évidence que les coefficients parallèles au plan de stratification étaient 1,56 fois plus élevés que les perpendiculaires sur le jeu de 4 échantillons dont il disposait.

Ces caractérisations quantitatives des propriétés de transport dans les argilites du COx servent ensuite de données d'entrée pour la simulation de l'évolution du stockage et de son impact sur son environnement. C'est à partir de ces valeurs que la pertinence du choix des argilites du COx sera validée.

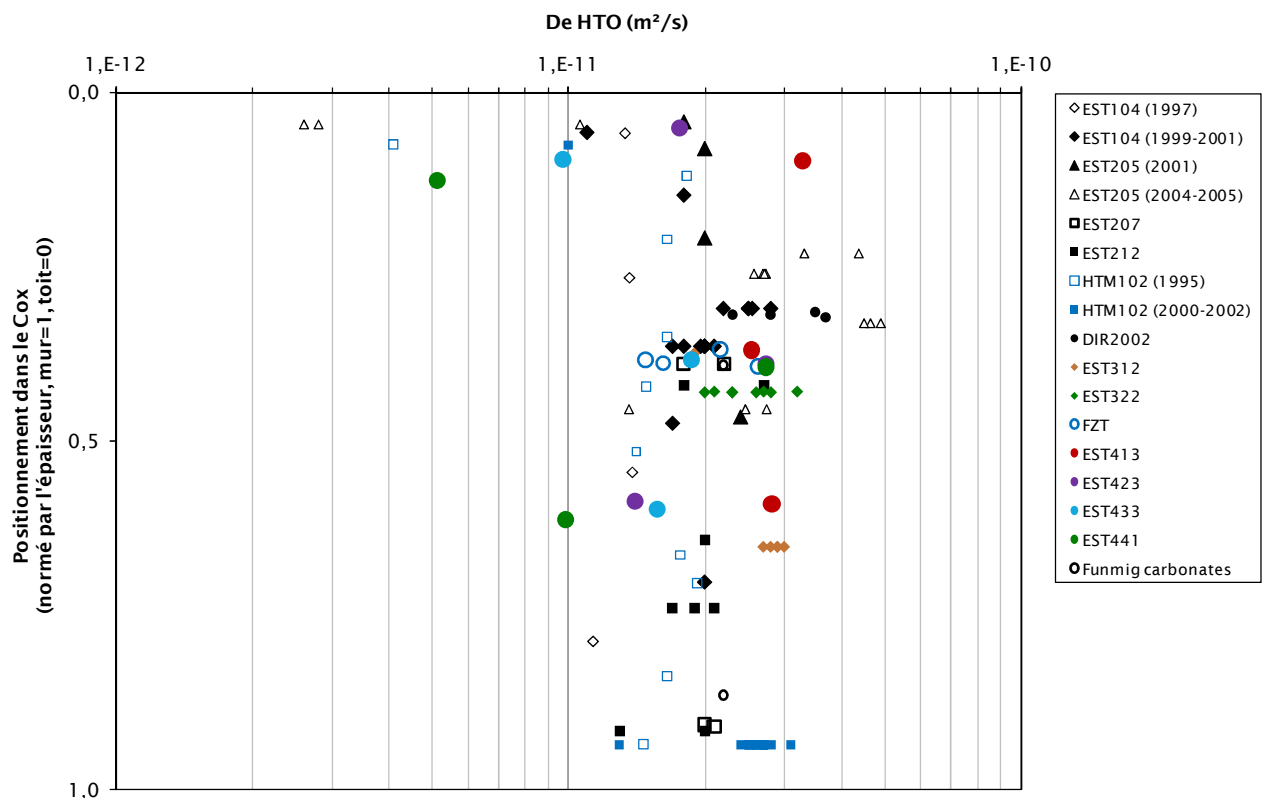


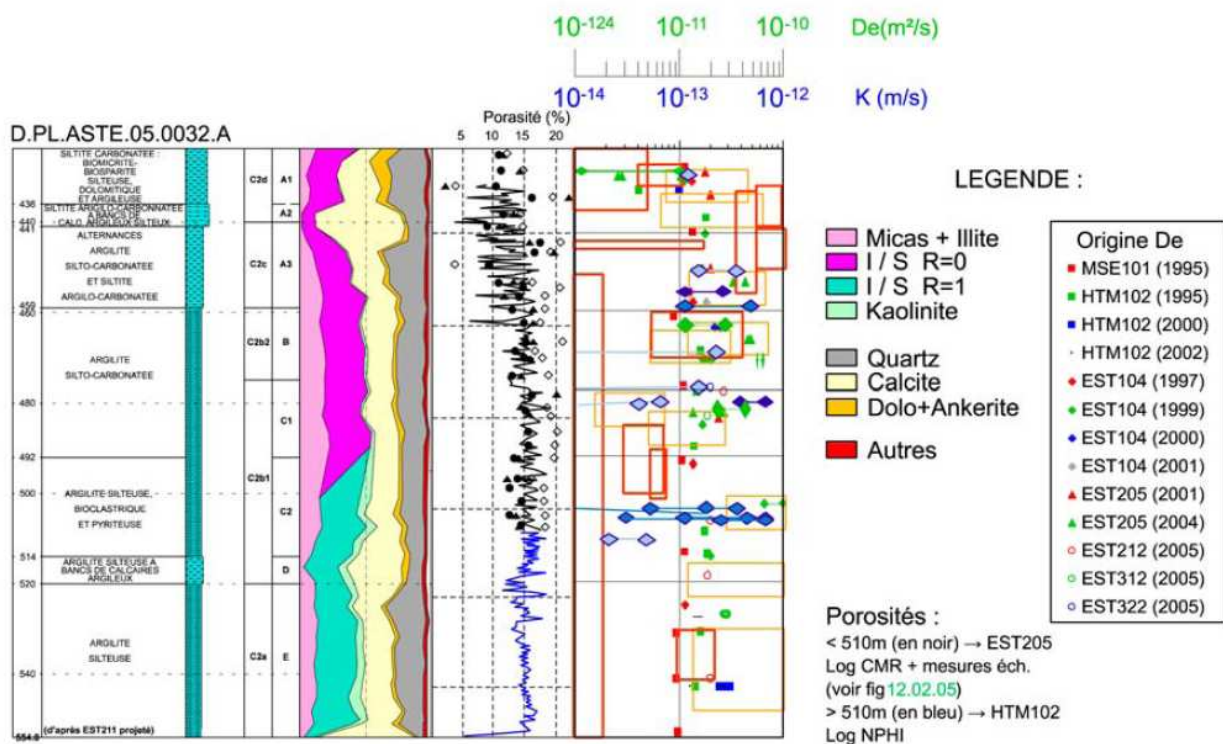
Figure 1-12 : Coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée (HTO) en fonction de la position des échantillons dans la couche du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 2009)

### 1.3.6. La formation du COx, un hôte potentiel pour les déchets HAVL ?

La conjonction de ces différentes caractéristiques fait de la formation des argilites du Callovo-Oxfordien un candidat potentiel pour le stockage des déchets radioactifs HAVL (Fig. 1-13) :

- Une couche profonde (entre 400 et 500 m) et relativement épaisse (130 m au droit de la commune de Bure),

- Une zone géologiquement stable et éloignée des systèmes de failles connus,
- Dans sa partie centrale : un milieu relativement homogène et fortement argileux (de 40 à 50 % en moyenne),
- Un milieu argileux dont les propriétés de rétention limitent la propagation de polluants issus d'un futur stockage (radionucléides et toxiques chimiques),
- Une formation où les transferts de soluté se font très lentement : très faible perméabilité (entre  $10^{-21}$  et  $10^{-19}$  m<sup>2</sup>) et coefficients de diffusion ionique compris entre  $10^{-12}$  et  $10^{-10}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.



**Figure 1-13 : Récapitulatif des principales caractéristiques du COx relatives à ses propriétés de stockage pour les déchets HAVL en fonction du niveau considéré dans la formation : lithologie, composition minérale, porosité, propriétés de diffusion (pour l'HTO) et perméabilité (ANDRA, 2005a).**

Le Dossier 2005 Argile a été remis à la Commission Nationale d'Evaluation (CNE), à l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN) et à l'Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN) pour être évalué. L'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) a effectué une revue par les pairs. C'est à la suite de ces évaluations, et sur la base du Dossier 2005 Argile qu'est proposée et votée la loi de programmation du 28 juin 2006. Cette loi établit le Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactif (PNGMDR) et

complète les missions de l'ANDRA. Un programme de recherche et d'extension du laboratoire fait suite aux recommandations des différents organismes consultés.

Parmi ces recommandations, l'accent est porté sur l'importance de l'étude des propriétés des argiles endommagées (par opposition aux argilites saines) dans la zone d'endommagement autour des galeries souterraines (IEER, 2005 ; CNE, 2006 ; OCDE, 2006). Cette zone d'endommagement de la formation est connue sous l'acronyme anglais EDZ pour *Excavation Damaged Zone*. Une des études nécessaires dans cette zone altérée est celle du comportement des argilites lors de leur désaturation-resaturation.

## **1.4. Programme de recherche et d'exploitation**

### **1.4.1. Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs**

La loi de programmation du 28 juin 2006 définit un Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs (PNGMDR). Celui-ci précise le calendrier pour la gestion des déchets HAVL :

- **2013** : Choix du site par le Gouvernement après débat public
- **2015** : Instruction de la demande d'autorisation de création du stockage (DAC) et vote d'une loi sur les conditions de la réversibilité du stockage
- **2017** : Si autorisation, construction du stockage
- **2025** : Mise en service industriel

Un des changements majeurs de la loi du 28 juin 2006 par rapport à la loi Bataille de 1995, est la précision sur l'aspect réversible du stockage.

### **1.4.2. Stratégie du stockage**

La stratégie de stockage des déchets HAVL proposée par l'ANDRA dans le Dossier 2005 Argile distingue deux catégories qui seront sur le site choisi enfouies de manières différentes (Figure 1-14) :

- Les déchets vitrifiés ou à Haute Activité (également appelés déchets C) sont des matières très radioactives en solution, non valorisables, mélange de produits de fission, d'actinides et de produits d'activation. Ces solutions sont évaporées puis calcinées et dissoutes à haute température dans une matrice en verre borosilicaté.

L'ensemble est ensuite coulé dans des fûts en acier inoxydable 316L pour constituer les colis dits « primaires » de déchets vitrifiés,

- Les déchets MAVL (également appelés déchets B) sont principalement des déchets de moyenne activité et à vie longue issus du retraitement des combustibles usés, de l'exploitation, de la maintenance courante et des opérations d'entretien des usines de retraitement ou du parc électronucléaire. Ces déchets sont plus divers, ils seront, selon leur nature, bitumés, bétonnés ou compactés, puis mis en place dans des fûts en béton ou en acier pour former des colis dits « primaires » de déchets MAVL.

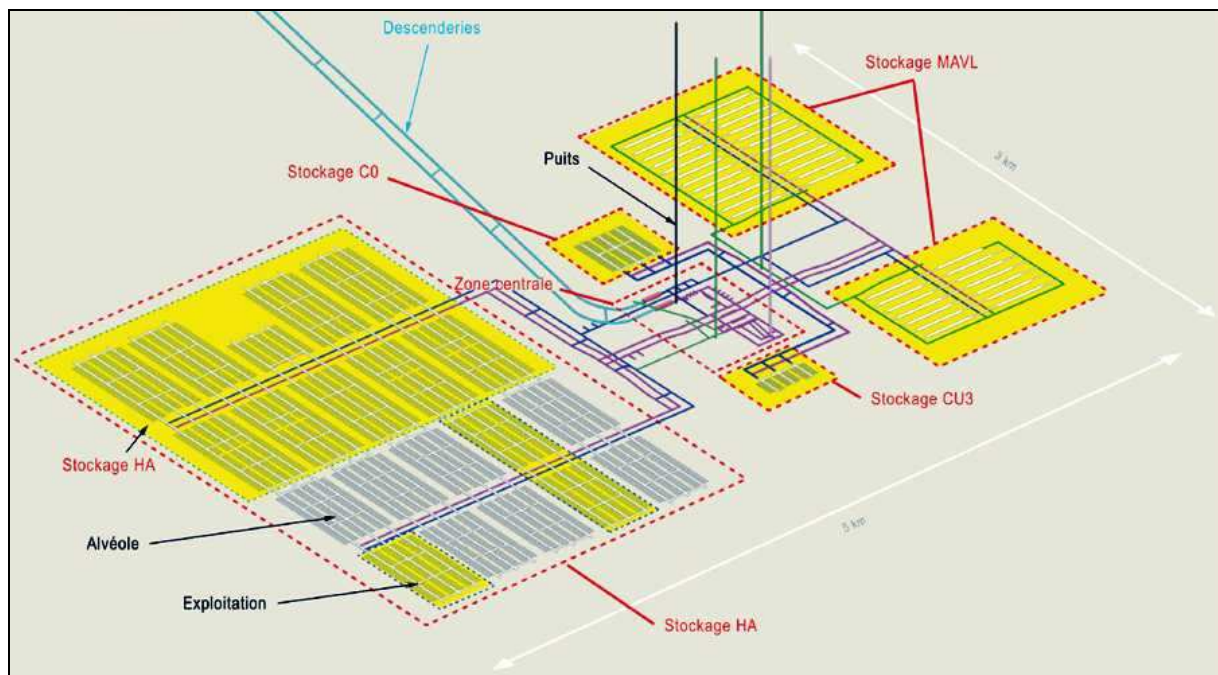


Figure 1-14 : Exemple d'organisation générale du stockage (ANDRA)

L'évolution phénoménologique du stockage a été anticipée sous la forme d'un chronogramme dans le Dossier 2005 Argile à partir des caractéristiques du COx et des stratégies de stockages proposées par l'ANDRA. L'échelle logarithmique permet de mesurer l'échelle des temps à considérer (réflexion sur un million d'années). Le chronogramme différencie les phénomènes thermiques, hydrauliques, chimiques et mécaniques et donne les ordres de grandeur estimés des principaux phénomènes (Fig. 1-15).

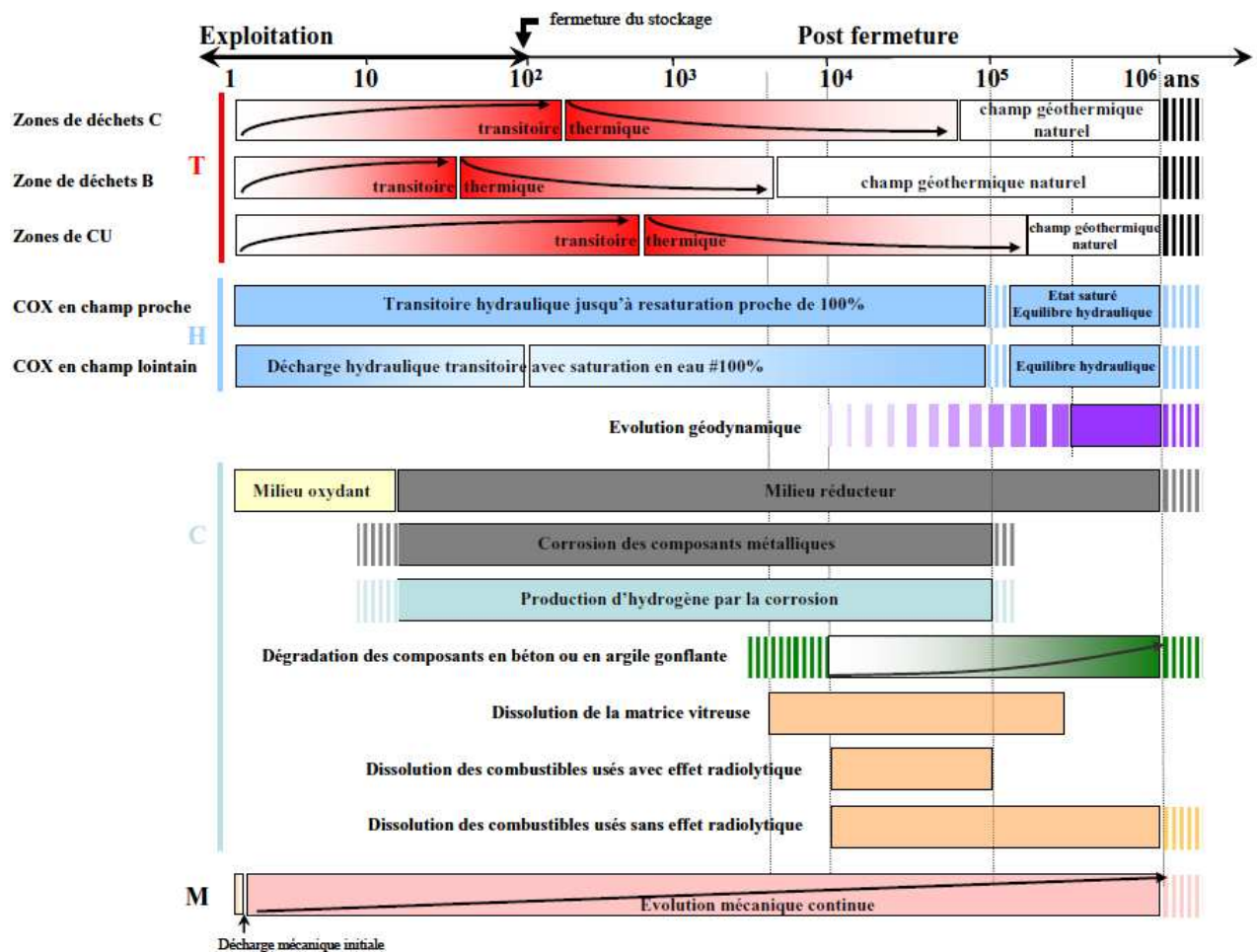


Figure 1-15 : Chronogramme des phénomènes majeurs affectant le stockage et son environnement géologique proposé par ANDRA (2005c)

L'ouverture du stockage va perturber le milieu géologique en créant une décharge mécanique initiale, et le milieu va progressivement se désaturer sous l'effet de la ventilation des galeries. Cette désaturation va créer une décharge hydraulique dans le milieu jusqu'à la fermeture et la resaturation des galeries. La zone en champs proche des galeries sera en régime hydraulique transitoire durant environ 100 000 ans (resaturation estimée à ~100 %). Les modifications thermiques seront principalement liées aux déchets. En effet, le rayonnement des colis va induire une augmentation de la température pendant 50 à 800 ans selon le type de colis, ce qui devrait mettre entre quelques milliers et quelques dizaines de milliers d'années avant de retrouver la température initiale de la formation par dissipation naturelle. Tous ces effets font de l'étude de ces phénomènes un problème couplé Thermo-Hydro-Mécanique et Chimique (THMC).

### **1.4.3. Les objectifs de recherche dans le laboratoire de Bure**

Afin de pouvoir présenter un ou plusieurs sites potentiels au gouvernement en 2013, et afin d'apprécier au mieux les risques liés au stockage, l'ANDRA poursuit un programme de recherche sur le laboratoire souterrain. Une des composantes fondamentales de ces orientations de recherche est la meilleure compréhension du comportement des argilites du CO<sub>x</sub> perturbées et de l'EDZ (saturation partielle, fracturation). Le chapitre qui suit présentera un état de l'art de la notion même d'EDZ, en donnant sa définition et les grandes étapes de son développement dans les formations argileuses profondes, puis en décrivant les différentes méthodes possibles pour l'étude de l'EDZ. Parmi ces perturbations dans les argilites, le travail qui est présenté dans ce mémoire de thèse se limitera à l'étude des phénomènes de transfert dans des argilites du CO<sub>x</sub> partiellement saturées.

# Chapitre II : Etat de l'art sur l'EDZ dans les formations argileuses profondes

## 2.1. Définition et développement

### 2.1.1. Les définitions de l'EDZ

EDZ est un acronyme anglais qui signifie *Excavation Damaged Zone*, littéralement la zone d'endommagement liée à l'excavation. La formation de l'EDZ est un phénomène intrinsèquement lié à tout ouvrage basé sur une excavation dans un milieu cohérent (tunnel, puits, forage, laboratoire souterrain). Cette zone d'endommagement est plus ou moins développée selon le type d'installation, la nature de la formation et les contraintes hydromécaniques du milieu. Pour ce qui est du contexte de stockage de déchets radioactifs en couches géologiques profondes, Tsang et al. (2005) proposent de faire la distinction entre deux zones influencées par l'excavation (Fig. 2-1) :

- EDZ (*Excavation Damaged Zone*): la zone endommagée par l'excavation ; elle se situe directement autour de la zone excavée et est généralement séparée de la roche saine par l'EdZ.
- EdZ (*Excavation disturbed Zone*) : la zone perturbée par l'excavation ; elle se situe à une certaine distance de l'excavation, entre la roche saine et l'EDZ.

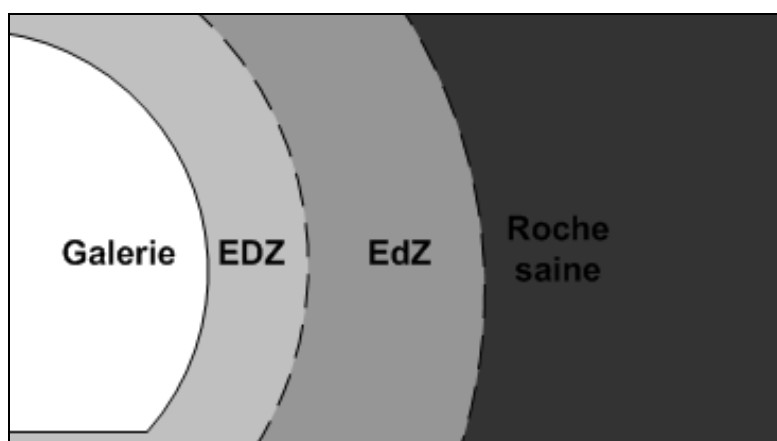


Figure 2-1 : Représentation schématique de la distribution des zones liées à l'excavation d'une galerie du laboratoire souterrain.



Ces définitions présentent un aspect pratique indéniable pour une bonne représentation conceptuelle, mais Blümling et al. (2007) insistent sur le fait que ces phénomènes sont très dépendants du facteur temps, ce qui implique que leurs limites physiques changent en fonction du temps et des étapes de leur développement.

Tsang et al. (2005) répertorient et décrivent ces deux zones dans quatre grands types de roches étudiés pour le stockage des déchets radioactifs : les roches cristallines, les roches salines, les argiles plastiques et les argiles indurées. Etant donné que les argilites du COx correspondent à cette dernière catégorie, la suite de cet état de l'art ne traitera que des formations argileuses. En effet, les roches cristallines ou salines présentent des comportements très différents des argilites du COx (indurées), tandis que les argiles plastiques présentent quelques similarités.

Dans les argiles indurées, l'EdZ est définie par des processus réversibles (tels que des déformations élastiques, des changements de pression porale). Il s'y déroule des modifications hydromécaniques et géochimiques mineures qui n'ont pas d'influences majeures sur les propriétés de transport par rapport à la roche saine. Par opposition, l'EDZ est une zone où les processus sont en principe irréversibles (comportements plastiques, modifications texturales importantes...). Les modifications hydromécaniques et géochimiques prenant place dans cette zone sont majeures. Les phénomènes de rupture dans le milieu, allant de la microfissuration isolée jusqu'à la formation de réseaux de fractures, peuvent induire une augmentation de la perméabilité de plusieurs ordres de grandeur. Les propriétés de transport de l'EDZ sont donc complètement différentes de celles de la zone saine.

Pour les argilites du COx, une augmentation locale de la perméabilité dans l'EDZ peut signifier que les processus de diffusion ne seraient plus les processus prépondérants. Les phénomènes convectifs sont pris en compte dans les calculs d'évaluation de la performance (PA pour *Performance Assessment*) réalisés par l'ANDRA. Mais, pour que ces calculs soient représentatifs, la détermination de la perméabilité et de l'extension de l'EDZ sont des données d'entrée capitales à acquérir. La formation de l'EDZ étant en plus un phénomène transitoire, il faut en connaître le développement.

## **2.1.2. Un développement en plusieurs étapes**

La formation des zones perturbées liées à l'excavation est un processus qui évolue dans le temps de façon non linéaire au fur et à mesure de l'excavation puis de son comblement. Tsang et al. (2005) et Blümling et al. (2007) proposent une description des différentes étapes de la formation puis de l'évolution de l'EDZ autour d'un stockage dans des formations argileuses indurées.

### **2.1.2.1 Excavation :**

Cette étape, instantanée aux échelles de temps considérées pour la vie d'un site de stockage, correspond au moment où la roche saine est perturbée par le creusement d'un ouvrage tel qu'une galerie du laboratoire souterrain. La soustraction d'une partie de la formation induit une redistribution de la contrainte dans le milieu autour de la zone creusée (le long des parois). Cette redistribution peut se faire en partie dans les pores et induit un comportement poroélastique (linéaire ou non-linéaire) de la formation et un comportement cassant. En général, les déformations se font en suivant les plans d'anisotropie (fractures préexistantes, plan de stratification). La méthode d'excavation a une très forte influence sur le développement de l'EDZ lors de cette étape.

### **2.1.2.2 Ventilation :**

Cette étape correspond à la mise en circulation de l'air dans les galeries du site de stockage, c'est-à-dire juste après l'excavation, lors de la mise en service de l'installation. Elle aboutit à des processus de fluages et des mouvements des parois (soulèvement du sol, rapprochement des murs). La ventilation du milieu induit aussi des processus de désaturation des parois. La formation argileuse subit alors des processus différentiels de retrait-gonflement qui déforment la zone proche des parois en fonction des conditions climatiques (température, humidité relative de l'air) dans les galeries. Ces processus peuvent conduire à la fermeture de certaines fractures existantes, mais surtout à la formation d'une nouvelle micro-fissuration ou macro-fracturation qui peuvent induire une augmentation importante de la perméabilité. On notera que les déchets de type C (HAVL) vont émettre de l'hydrogène  $H_2$  qui participera aussi à la désaturation du milieu.

### **2.1.2.3 Fermeture précoce :**

Une fois les déchets radioactifs entreposés, le centre de stockage est fermé et comblé : les galeries ainsi que les puits. La déconnection entre la surface et le stockage implique un arrêt de la ventilation. Le milieu commence à se resaturer en formant un certain gradient de pression et en dessinant un profil de saturation du déchet à la roche saine (donc saturée en eau). De plus, certains déchets radioactifs produisent également de la chaleur qui va aussi avoir un impact sur le milieu : un gradient de température entre les déchets et le milieu se développe. L'effet de tous ces facteurs entraîne un gonflement du milieu avec de possibles fermetures de fissures ou de fractures, ce qui induit une diminution relative de la perméabilité. La température et la teneur en eau deviennent les paramètres clés pour l'évolution des propriétés de transport. Les phénomènes de fluage se poursuivent mais sont modifiés par la nouvelle répartition des contraintes mécaniques.

### **2.1.2.4 Evolution tardive après fermeture :**

Cette étape est caractérisée par un milieu complètement resaturé en eau. Les déchets radioactifs ont refroidi, le milieu tend vers sa température initiale. De même les phénomènes de fluage ont joué et la pression porale revient à sa valeur initiale (avant l'installation du site). Les réseaux de micro-fissures et de macro-fractures se referment : la différence entre les perméabilités du milieu de stockage et de la roche saine diminue.

## **2.2. EDZ : Etude comparée de plusieurs sites**

Il existe plusieurs sites permettant l'étude de l'EDZ dans des formations argileuses. En effet, afin de faire progresser les connaissances sur le stockage en couche géologique profonde, des sites préexistants ont été instrumentés tandis que d'autres ont été creusés pour les besoins des études. Ces différents laboratoires de recherche souterrains (souvent appelés URL pour *Underground Research Laboratory*) permettent de faire avancer la connaissance sur les propriétés géomécaniques des argilites dans des conditions qui ne sont pas exactement celles du site de Bure, mais qui s'en approchent fortement.

### **2.2.1 Mont Terri (Suisse) :**

Le site de Mont Terri est situé en Suisse dans le canton du Jura (Figure 2-2). Il s'agit d'un tunnel autoroutier creusé en 1987 dans une structure géologique plissée. Il traverse la formation des argiles consolidées d'Opalinus (Aalénien). Ces argiles, qui présentent des caractéristiques très similaires à celles des argilites du COx, ont été retenues par la NAGRA (*NAtionale Genossenschaft für die Lagerung Radioaktiver Abfälle*, Société coopérative nationale pour le stockage des déchets radioactifs) pour le stockage des déchets radioactifs en Suisse. Le centre de stockage pourrait être installé dans la région du Weinland (canton de Zurich, Suisse) où la formation représente une couche géologique profonde. Le laboratoire de Mont Terri permet un accès aisé aux argiles d'Opalinus pour compléter les connaissances sur la formation. Il n'est utilisé qu'à des fins de recherches. En 1996, cinq organisations lancent le projet Mont Terri : l'ANDRA, la JNC (*Japan Nuclear Corporation*, Corporation nucléaire japonaise, Japon), la NAGRA, le SCK•CEN (*StudieCentrum Voor Kernenergie*•Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire, Belgique) et le SHGN (Service Hydrologique et Géologique National, Suisse). Depuis, d'autres organisations, comme l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, France) et le BGR (*Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, Bureau de Recherche Géologique, Allemagne), se sont jointes au projet et forment le consortium de Mont Terri qui compte aujourd'hui 13 membres de 7 pays.



Figure 2-2 : Localisation du site de Mont Terri en Suisse.

L'étude de l'EDZ est un des principaux objectifs du projet Mont Terri (Bossart et al., 2002, 2004), notamment avec la construction de la Galerie 08 (300 m de long) décidée en 2006 et actuellement en cours de creusement (Fig. 2-3). La Galerie 04 fait aussi l'objet d'expérimentations sur l'EDZ depuis plusieurs années (Kruschwitz et Yaramanci, 2004 ; Gibert et al. 2006 ; Nicollin et al., 2008). Bossart et Tury (2007) proposent un état des recherches et des projets menés ou prévus à Mont Terri. Il est important de noter que contrairement au site de Bure, les argilites d'Opalinus au Mont Terri présentent un fort pendage stratigraphique ( $\sim 45^\circ$ ) qui influence grandement l'EDZ (Popp et al., 2008).

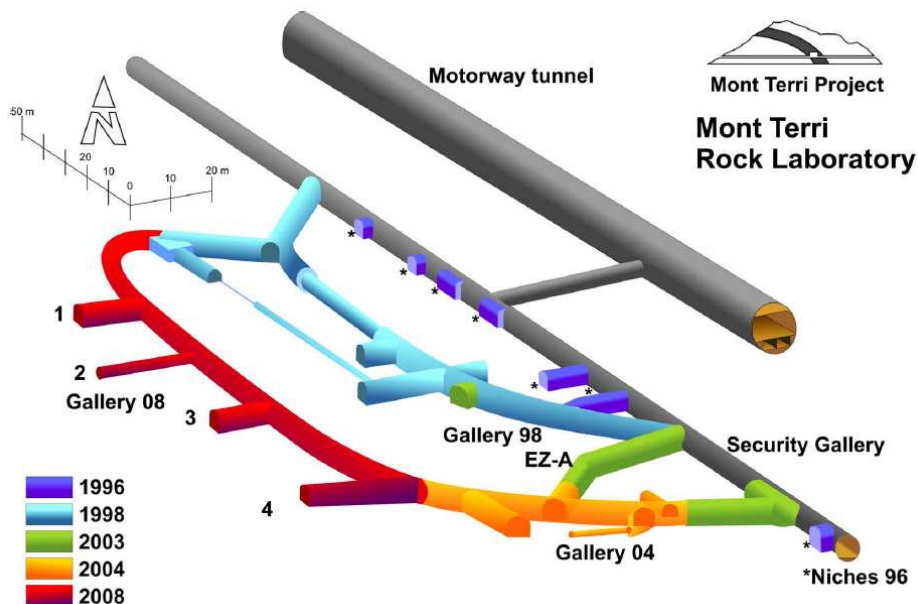


Figure 2-3 : Architecture et évolution du laboratoire de Mont Terri (Mont Terri Project).

### 2.2.2 Tournemire (France) :

Le site de Tournemire dans l'Aveyron (France, Fig. 2-4) est un tunnel ferroviaire désaffecté de 1885 m, percé à la fin du 19e siècle à travers une formation d'argiles consolidées (Toarcien). Il donne accès à une roche argileuse compacte de 250 m d'épaisseur, surmontée de 250 m de calcaires dans les causses du Larzac.



Figure 2-4 : Localisation du site de Tournemire en France.

La formation des argilites du Toarcien à Tournemire présente de nombreuses similitudes avec les argilites du COx, malgré une porosité beaucoup plus faible (de 0,06 à 0,08). Au début des années 90, l'IRSN a installé un laboratoire et procédé à de nombreuses campagnes de forage dans le tunnel de Tournemire afin de développer les compétences et les connaissances nécessaires pour son rôle d'expert public en matière de recherche et d'expertise sur les risques nucléaires et radiologiques en France. Ces travaux doivent lui permettre de juger de la pertinence de la démarche scientifique et technique engagée par l'ANDRA dans le cadre du projet HAVL sur les argilites du COx. La géomécanique, et plus particulièrement l'EDZ, représente une part importante des projets menés sur le site de Tournemire (par exemple le projet DECOVALEX-THMC de développement de modèle mathématique pour les couplages Thermo-Hydro-Mécanique et Chimiques : Rejeb et Cabrera, 2004 ; Millard et al., 2009 ; Maßmann et al., 2009). Un des intérêts du site est l'ancienneté du tunnel qui a permis le développement de l'EDZ depuis un peu plus d'un siècle. La comparaison entre l'EDZ lié au tunnel principal et ceux liés à des galeries nouvellement construites (Fig. 2-5) permet de mieux comprendre la différence dans l'évolution de l'EDZ pendant les phases d'excavation et de ventilation (Matray et al., 2007 ; Maßmann et al., 2009).

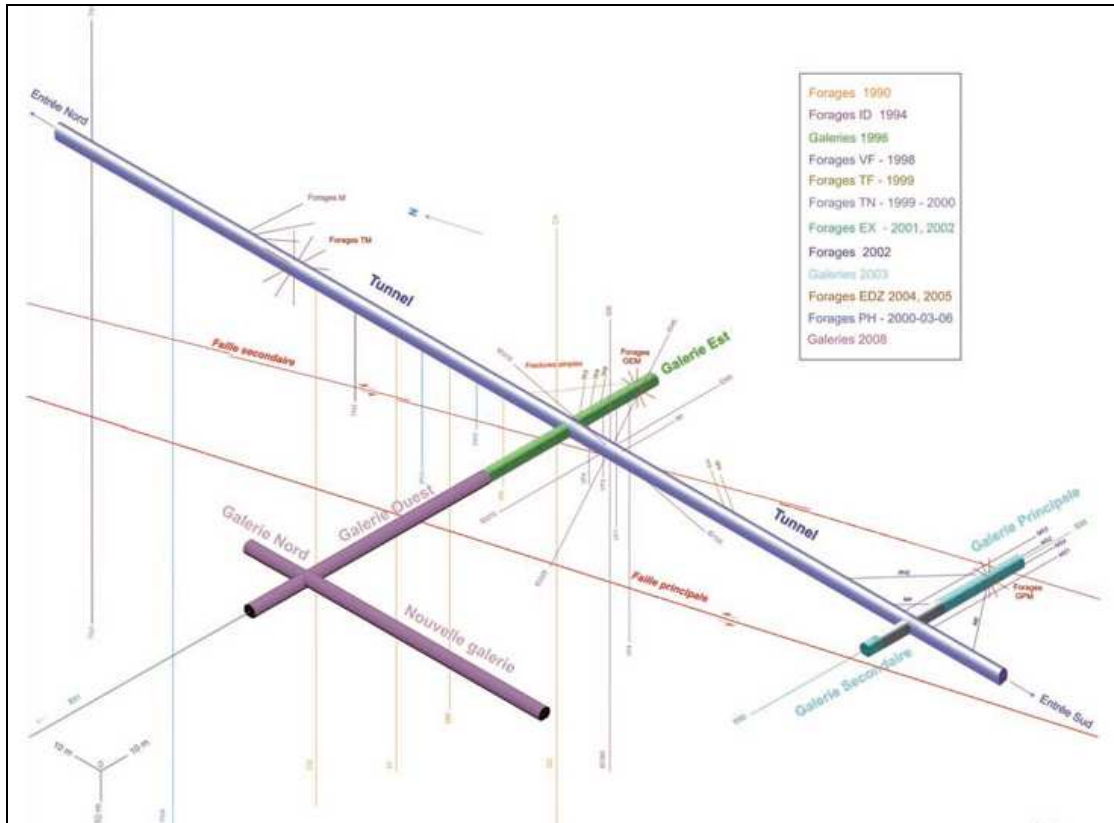


Figure 2-5 : Architecture et forages réalisés sur le site de Tournemire (IRSN).

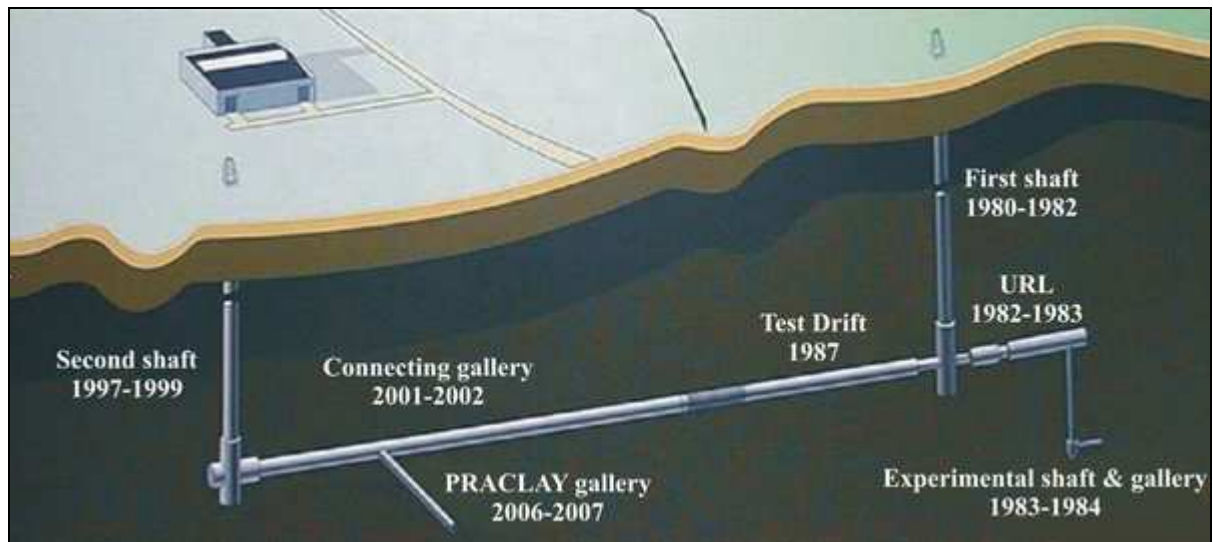
### 2.2.3 Mol (Belgique) :

La commune de Mol dans la région flamande de la Belgique accueille le laboratoire souterrain HADES (*High-Activity Disposal Experimental Site*, Site expérimental sur le stockage des déchets à haute activité) (Fig. 2-6), creusé *ex-nihilo* à 223 m de profondeur au sein de la couche d'argile plastique de Boom (Tertiaire).



Figure 2-6 : Localisation du site de Mol en Belgique.

Construit en plusieurs phases dans les années 80 sous l'impulsion du SCK•CEN, le laboratoire s'est agrandi en 2001-2002 avec une grande galerie de connexion entre deux puits, et continue de s'agrandir depuis 2006 sous l'impulsion du projet PARACLAY (Fig. 2-7). La formation de l'EDZ durant la phase d'excavation a pu être suivie lors du creusement de ces deux dernières galeries.



**Figure 2-7 : Architecture du laboratoire souterrain HADES à Mol (SCK•CEN).**



## **2.3. Les méthodes d'études**

Il existe plusieurs méthodes pour l'étude du comportement des argilites dans les conditions de l'EDZ. Elles peuvent se décliner en trois grands types de stratégies : sur échantillon (*ex situ*), *in situ* intrusif et *in situ* non- intrusif.

### **2.3.1. Méthodes sur échantillon**

L'étude des argilites en conditions perturbées peut se faire sur des échantillons extraits de la formation, notamment grâce aux nombreux forages réalisés dans la zone de transpositions ou directement à partir du laboratoire souterrain. Les échantillons doivent ensuite être conditionnés en fonction des expériences à conduire. Le principal intérêt des méthodes en laboratoire est le contrôle des conditions expérimentales telles que les conditions initiales, ou les contraintes mécaniques, climatiques et chimiques.

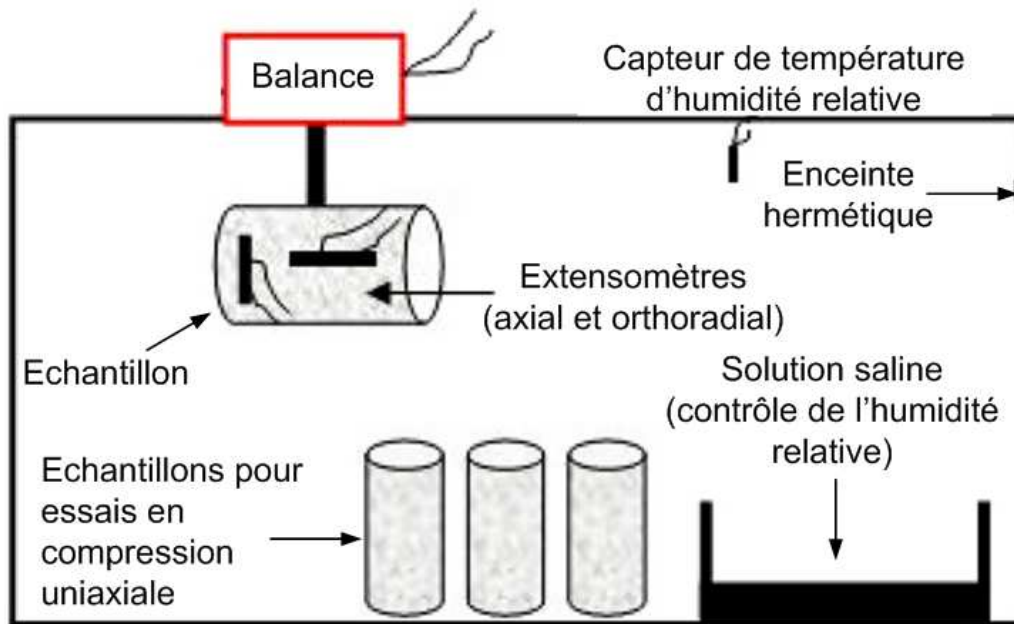
#### **2.3.1.1 Contrôle de la saturation dans l'échantillon :**

La saturation en eau (ou teneur en eau) du milieu est un des paramètres les plus importants dans le comportement des argilites dans l'EDZ (Blümling et al., 2007), il est donc nécessaire de conduire des expériences à plusieurs degrés de saturation.

Une des méthodes les plus employées pour contraindre le degré de saturation dans les échantillons d'argilites est l'utilisation d'une enceinte où l'humidité relative de l'air est contrôlée (Gasc-Barbier, 2002 ; Homand et al., 2004 ; Pham, 2006). Le contrôle de l'humidité relative de l'air permet, après un temps de mise à l'équilibre, d'obtenir une pression capillaire voulue dans l'échantillon. La relation entre ces deux grandeurs est donnée par l'équation de Kelvin (Sposito, 1981). Il existe ensuite de nombreuses lois phénoménologiques qui permettent de lier la pression capillaire à la teneur en eau (et donc la saturation) dont les paramètres doivent être déterminés selon l'échantillon (Brooks et Corey, 1964 ; Vachaud et Vauclin, 1975 ; Van Genuchten, 1980).

L'étude de la mise à l'équilibre d'un échantillon avec l'humidité relative de l'atmosphère permet la détermination de paramètres fondamentaux. La diminution (ou l'augmentation) de la masse d'un échantillon lorsqu'il se met à l'équilibre est liée à ces paramètres de transport hydraulique (coefficient de diffusion, stockage spécifique, etc). L'équipement des échantillons avec des extensomètres permet en plus d'en déterminer les

paramètres mécaniques (paramètres poroélastique du milieu). De nombreux auteurs ont travaillé sur ce type de détermination hydromécanique des argilites du COx en conditions de saturation partielle (Homand et al., 2004 ; Valès et al., 2004 ; Pham, 2006 ; Pham et al., 2007 ; Giraud et al., 2007, 2009). La figure 2-8 montre le système utilisé par Pham et al. (2007) pour suivre la désaturation et la déformation d'un échantillon d'argilite dans une enceinte où l'humidité relative est contrôlée.



**Figure 2-8 : Exemple de dispositif expérimental suivi de la désaturation et de la déformation d'un échantillon du COx dans une enceinte à humidité relative contrôlée par une solution saline (Pham et al. 2007).**

Un projet lancé par le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) et l'ANDRA, dans le cadre du Groupement de Laboratoire Transfert, a abouti à la mise en place d'un dispositif expérimental pour la diffusion de traceurs dans des échantillons du COx en conditions de saturation partielle. Le contrôle de la saturation (entre 0,85 et 0,98) s'y fait par une méthode osmotique. Cette gamme de saturation a été retenue car elle correspond à celle prévue par les simulations réalisées par l'ANDRA.

Dans un cadre expérimental différent, Montès et al. (2004) ont utilisé une chambre environnementale où l'humidité relative et la température étaient contrôlées afin de réaliser des observations au microscope électronique à balayage à différents états de saturation. Ils ont

mis en évidence l'influence des conditions thermo-hydrauliques sur la génération de fractures dans les argilites du COx.

### 2.3.1.2 Essais triaxiaux :

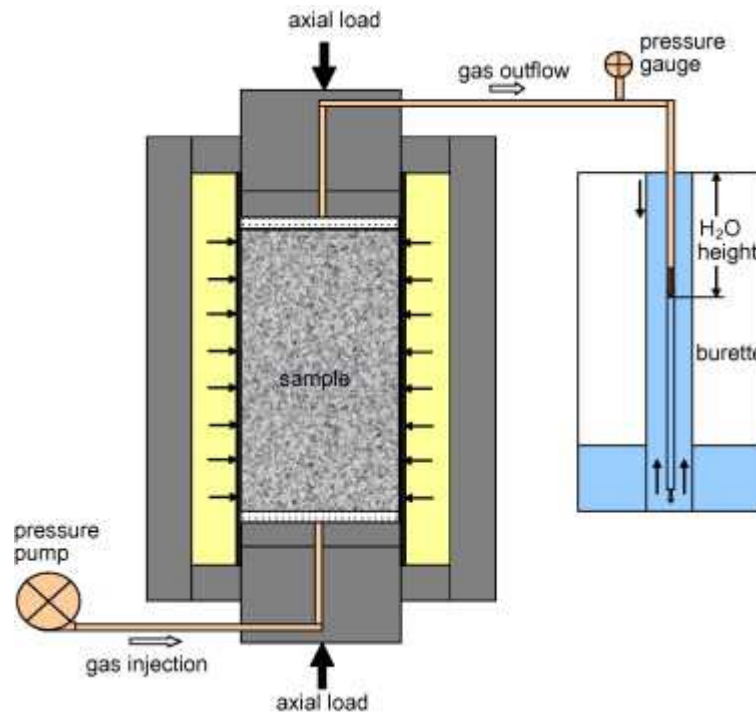


Figure 2-9 : Exemple du principe d'un test de compression triaxiale avec mesure de la perméabilité (Zhang et Rothfuchs, 2008).

Pour certaines mesures (thermo)hydromécaniques, il est nécessaire d'étudier les échantillons à différents états de contraintes mécaniques représentatives des états dans l'EDZ (étude des phénomènes de rupture). L'utilisation d'une cellule triaxiale est très fréquente dans l'étude des problématiques liées à l'EDZ. Par exemple, Gasc-Barbier et al. (2000) propose un dispositif de cellule triaxiale où la succion (pression capillaire), donc la saturation, peut être contrôlée par l'utilisation de solutions salines. Grâce à ce genre de dispositifs, il est possible de mesurer les paramètres poroélastiques des argilites et de mieux appréhender leur comportement hydromécanique lors de leur saturation-désaturation (Gasc-Barbier, 2002). Plus récemment, plusieurs auteurs ont repris cette approche et proposé des mesures de perméabilité à plusieurs degrés de saturation, d'endommagement ou de contraintes (Davy et al., 2007 ; Popp et al., 2008 ; Zhang et Rothfuchs, 2008). La figure 2-9 présente la cellule d'essai triaxial et de mesure de perméabilité en conditions de saturation partielle de Zhang et Rothfuchs (2008). Le contrôle de la saturation est basé sur le principe de la bouteille de Mariotte, contrairement à celui de Gasc-Barbier et al. (2000). En faisant varier la pression

imposée aux bornes du dispositif, il est possible de réaliser des cycles de désaturation-resaturation en mesurant la perméabilité et les déformations.

### **2.3.1.3 Limites des méthodes sur échantillon :**

Malgré les très grands avantages des méthodes sur échantillons, celles-ci présentent des limites inhérentes au laboratoire :

- La représentativité des échantillons : malgré une certaine homogénéité apparente de la formation du CO<sub>x</sub>, les échantillons extraits du milieu présentent des hétérogénéités à plusieurs échelles qui ne se prêtent pas à certaines études (hétérogénéités de texture, phénomènes de carbonatation). De plus, les phénomènes de formation de l'EDZ peuvent aussi avoir lieu à des échelles supérieures à celles de l'échantillon (macro-fracturation et connectivité de ces réseaux de fissures/fractures).
- La perturbation des échantillons lors de leur extraction : lors de leur carottage, les échantillons subissent des modifications susceptibles de fausser les mesures. Même si les échantillons sont conditionnés avec le plus d'efficacité et de célérité possible, leur état n'est déjà plus tout à fait celui des argilites saines (déconfinement : relaxation des contraintes lithostatiques). Une des situations fréquentes est le disquage de l'échantillon qui va dépendre en grande partie de la nature de la couche sédimentaire (Blümling et al., 2007).
- La durée des expériences : l'endommagement autour des galeries est un phénomène très fortement dépendant du temps (Blümling et al., 2007) ; or il est impossible de conduire des expériences en laboratoire sur les échelles de temps considérées.

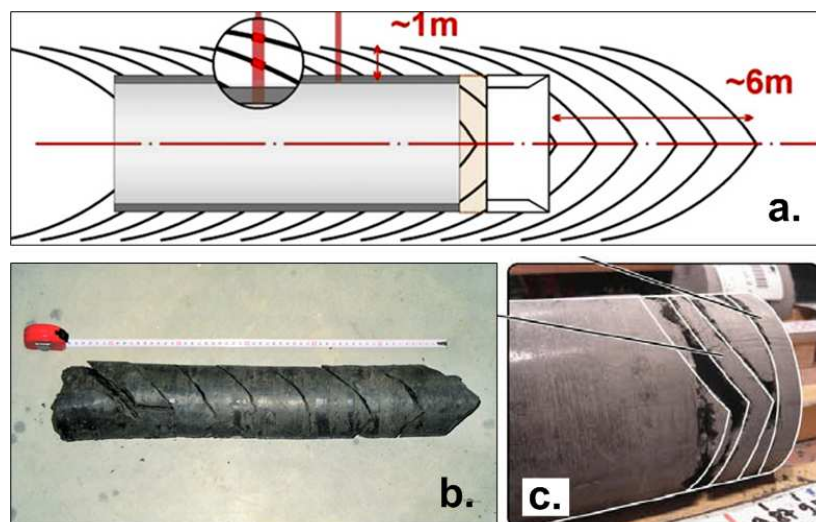
### **2.3.2. Méthodes *in situ* intrusives**

Afin de compléter les données acquises en laboratoire sur échantillons et de dépasser leurs limites inhérentes, l'utilisation de méthode *in situ* est nécessaire. L'accès direct à l'EDZ de la formation permet l'application de méthodes de détermination intrusives à partir des parois des galeries des laboratoires souterrains.

### 2.3.2.1 Carottage / Forage :

La première méthode de caractérisation de l'EDZ *in situ* est le carottage du milieu à travers les parois du laboratoire. Cette méthode consiste à réaliser un forage qui part de la paroi d'une galerie et à échantillonner le milieu jusqu'à atteindre la zone saine. Il est ensuite possible de déterminer la présence et la densité de fracturation en fonction de la distance à la paroi (Matray et al., 2007, Millard et al., 2009). De même, la teneur en eau peut être facilement mesurée sur les échantillons pour établir des profils de teneur en eau (Matray et al., 2007 ; Maßmann et al., 2009).

En utilisant cette méthode intrusive d'observation directe, Blümling et al. (2007) et Wileveau et Bernier (2008) ont mis en évidence certaines analogies entre la structure de la fracturation d'un échantillon et celle de la galerie (Fig 2-10).



**Figure 2-10 : Similarités observées dans la forme de la fracturation à deux échelles différentes dans les formations argileuses : (a) à l'échelle de la galerie et à l'échelle des échantillons dans (b) les argiles de Boom et (c) dans les argilites du COx (d'après Blümling et al., 2007 et Wileveau et Bernier, 2008).**

Ces méthodes de forage *in situ* ont permis de proposer un modèle conceptuel nouveau de la forme de la macro-fracturation dans l'EDZ du site de Bure. Wileveau et Bernier (2008) ont constaté des similarités entre le comportement de l'EDZ à Bure et à Mol. Cette structure est dite en arêtes de poisson à cause de sa forme caractéristique (Fig 2-11). Blümling et al. (2007) font remarquer que ce type de structure se retrouve de la même manière à différentes échelles (autour des forages de différents diamètres par exemple).

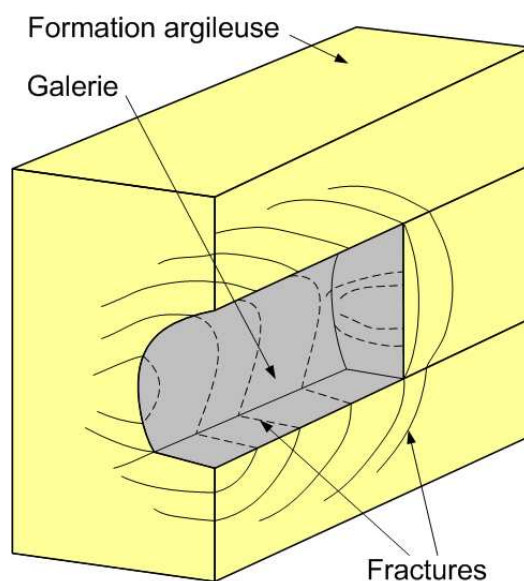


Figure 2-11 : Structure de l'EDZ en arêtes de poisson autour des galeries sur le site de Bure (d'après Wileveau et Bernier, 2008).

### 2.3.2.2 Test de perméabilité :

En utilisant les forages réalisés, il est possible de procéder à différents tests sur les paramètres de transport dans le milieu. L'utilisation de packers (outil pneumatique déformable) permet d'isoler de façon étanche une portion du forage pour y mener des mesures de perméabilité. Ces tests de perméabilité peuvent se faire avec différents fluides selon le paramètre de transport à caractériser (généralement air ou eau). Cette méthode a été développée par l'industrie pétrolière pour déterminer les niveaux réservoirs en forages dans des roches sédimentaires, mais elle peut également être utilisée dans les milieux argileux qui nous intéressent pour localiser la présence de macro-fractures liées à l'EDZ, ainsi que la transmissivité des zones micro-fissurées (Matray et al., 2007 ; Popp et al., 2008 ; Shao et al., 2008). Il est ensuite aisé de présenter un profil de perméabilité en fonction de la distance à la paroi (Bossart et al., 2002 ; Matray et al., 2007 ; Fig 2-12).

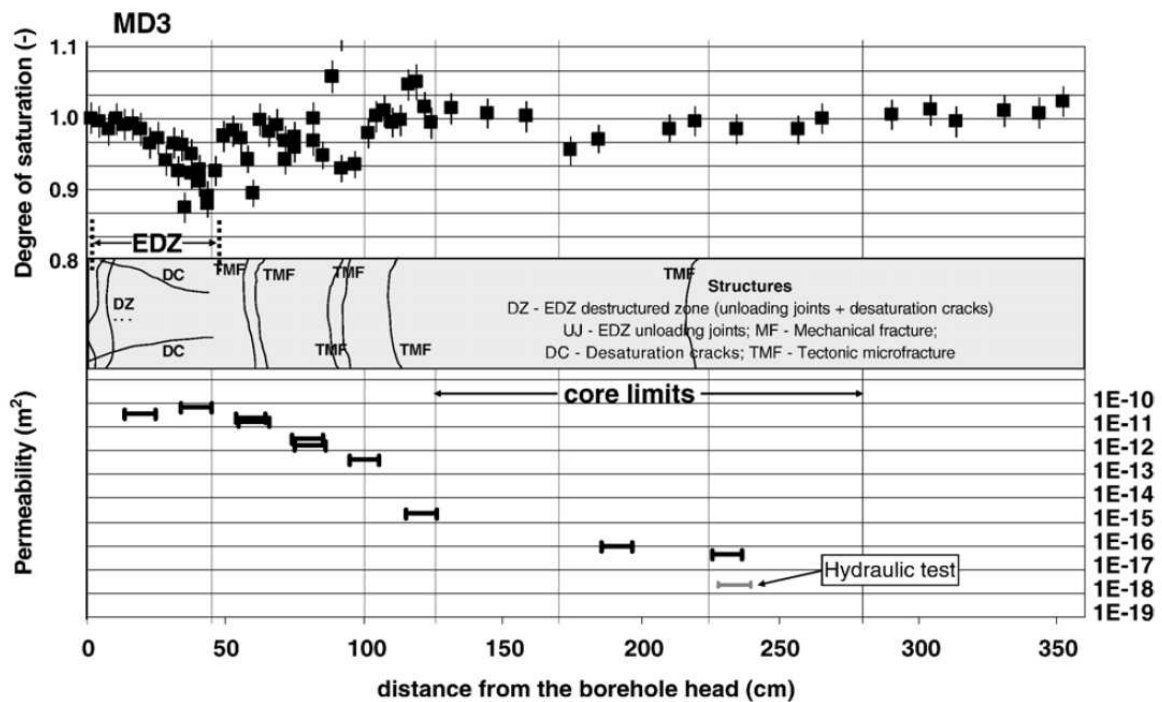


Figure 2-12 : Comparaison entre les profils de saturation, de perméabilité et les fissures/fractures identifiées le long d'un forage dans les argilites du Toarcien, site de Tournemire (Matray et al., 2007).

### 2.3.2.3 Limites des méthodes destructives :

Si les méthodes intrusives proposent une approche complémentaire nécessaire aux méthodes *ex situ* sur échantillon, elles présentent néanmoins d'importantes limites en perturbant le milieu investigué :

- L'intrusion comme perturbation de la mesure : la réalisation d'un forage dans un milieu induit un EDZ à petite échelle (Blümling et al., 2007) ; comment alors considérer la mesure comme représentative de l'EDZ d'avant intrusion due à l'investigation ? Des corrections des mesures sont parfois possibles, mais elles induisent aussi de nouvelles incertitudes sur la mesure.
- L'intrusion comme perturbation de l'intégrité : dans l'optique de la réalisation d'un stockage avec une isolation maximale, il n'est pas possible d'ausculter ce milieu par la réalisation de forages (sous peine de créer des chemins de transport préférentiels pour les polluants à isoler). Il semble dommageable pour le site de stockage que les méthodes de son étude altèrent les caractéristiques de stockage recherchées.

### **2.3.3 Méthodes *in situ* non-intrusive. Apport de la géophysique**

L'utilisation de méthodes *in situ* non-intrusives a pour principale caractéristique et intérêt de ne pas perturber le milieu en vue de son utilisation future comme lieu de stockage de déchets radioactifs. Ces méthodes géophysiques sont très souvent utilisées dans l'industrie pétrolière pour localiser des zones réservoirs ou leurs couvertures. Les applications de ces méthodes aux problématiques environnementales sont de plus en plus fréquentes et efficaces (recherches de ressources en eau, localisation de pollutions). Les méthodes sismiques seront traitées brièvement afin de nous focaliser sur les méthodes électriques qui sont l'objectif principal de cette thèse : la résistivité électrique, la polarisation provoquée spectrale et la polarisation spontanée. Ces méthodes utilisent des techniques de tomographie : reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesures effectuées depuis l'extérieur de cet objet (sur une partie de sa surface ou entre forages dans le cas d'une approche semi-intrusive). Les méthodes de tomographie sont basées sur l'utilisation d'outils mathématiques dits d'inversion pour déterminer la distribution de propriétés pétrophysiques du milieu à partir des mesures et de modèles pétrophysiques.

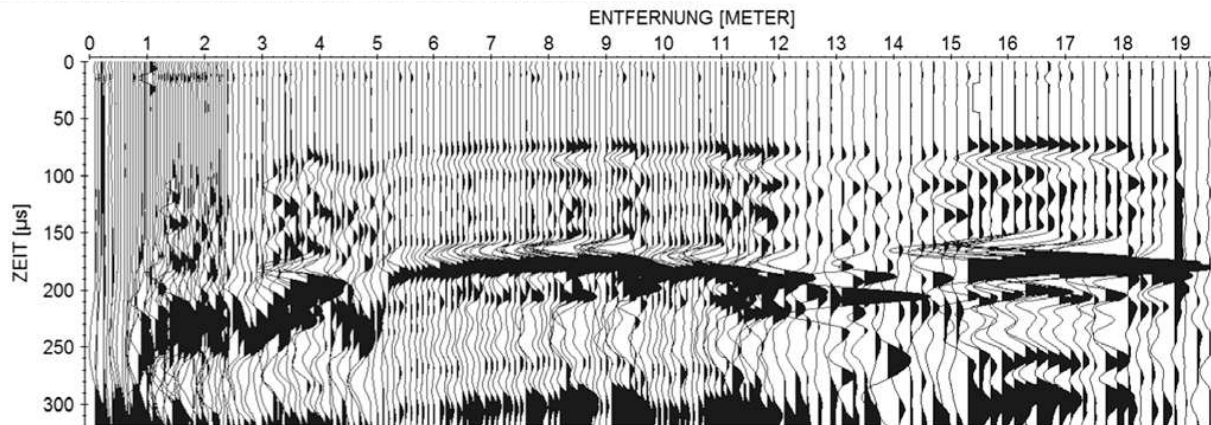
#### **2.3.3.1 Sismique :**

La tomographie sismique est une méthode de prospection qui visualise les structures géologiques en profondeur grâce à l'analyse des échos d'ondes sismiques. Cette méthode est très utilisée dans le domaine de l'industrie pétrolière pour localiser les structures géologiques souterraines à partir de la surface ou en profondeur entre des forages. Cette méthode d'imagerie est basée sur la localisation de réflecteurs sismiques, chaque réflecteur étant la trace d'une interface : entre différents milieux (limite sédimentaire ou structurale) ou entre différents fluides qui saturent un milieu (eau, gaz ou huile). Trois types de méthodes sismiques ont été utilisées pour l'étude de l'EDZ dans des laboratoires souterrains : dans un seul forage ou entre plusieurs forages en générant un signal, ou bien durant l'excavation en servant des ondes sismiques générées par le creusement.

Schuster et al. (2001) ont réalisé des mesures sismiques sur le site de Mont Terri le long d'un forage : la source du signal et le récepteur étaient placés dans le même forage et le récepteur était déplacé le long du forage au fur et à mesure de l'expérience. Ils ont ainsi obtenu un profil de vitesse de propagation d'onde en fonction de la profondeur. Shao et al. (2008) ont utilisé la même méthode dans le cadre du programme KEY sur les argilites du



COx du site de Bure. Le programme KEY est un programme de recherche par la réalisation de saignées dans les parois du site Bure avec une scie, de type tronçonneuse, de grande taille (2,10 m de longueur). L'interprétation des vitesses sismiques permet de localiser les hétérogénéités dans le milieu grâce aux réflecteurs sismiques (traces noires, Fig. 2-13). Un profil sismique se présente généralement comme un graphique avec la distance en abscisse et les temps de propagation en ordonnée, le temps de propagation correspond à une profondeur.



**Figure 2-13 : Section sismique dans le forage KEY1001, site de Bure (Shao et al., 2008).**

Suivant une méthode différente, Nicollin et al. (2008) ont réalisé des mesures sismiques entre 2 forages parallèles verticaux écartés de 1,2 m dans la Galerie 04 du site de Mont Terri (voir Fig. 2-3). Avec les sources sismiques dans un des forages et plusieurs récepteurs dans l'autre, il a été possible à ces auteurs d'inverser les mesures sismiques et de réaliser l'imagerie du milieu entre les forages et ainsi proposer une localisation des fractures dans cette section.

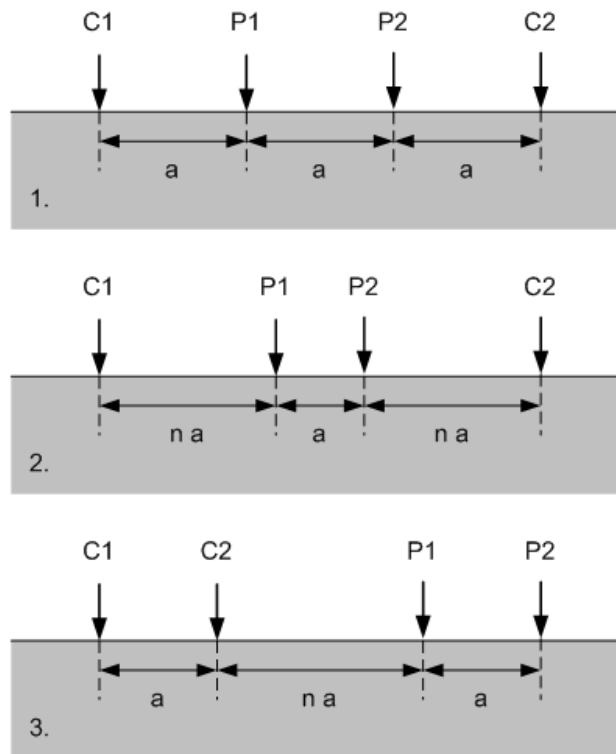
La dernière méthode sismique employée pour caractériser l'EDZ a été proposée par Balland et al. (2009) pendant l'excavation d'une nouvelle galerie dans le laboratoire souterrain de Bure (argilites du COx). Ils ont suivi l'excavation de la galerie avec des senseurs de vitesses ultrasoniques implantés autour de la zone d'excavation. Il leur a été cependant difficile de décorrélérer les signaux de déconfinement de ceux liés à l'endommagement.

Une des limites des méthodes sismiques est le temps nécessaire au traitement des données et le coût de la méthode (acquisition plus traitement). De plus, les méthodes sismiques présentées dans ce paragraphe utilisent toutes des forages (préexistants ou

aménagés pour l'occasion) ; le problème de l'intrusion se pose donc de la même manière que pour les méthodes présentées à la section précédente. Il faudrait réaliser des tomographies sismiques à même les parois pour s'affranchir de ce problème mais cela pose des problèmes de contact entre géophones et milieu argileux.

### **2.3.3.2 Résistivité électrique :**

La résistivité électrique représente la capacité du milieu à s'opposer au passage d'un courant électrique. La détermination de la résistivité électrique est basée sur la loi d'Ohm. Il s'agit d'injecter un courant continu  $I$  dans un milieu (courant DC pour Direct Current), puis de mesurer la différence de potentiel électrique  $U$  induit par cette injection entre deux électrodes. La résistance électrique (en  $\Omega$ ) du milieu considéré correspond au rapport entre  $U$  et  $I$ . La résistivité (en  $\Omega$  m) du milieu est obtenue en multipliant la résistance mesurée par un facteur géométrique  $K_G$ (en m). Ce facteur géométrique dépend de la géométrie du dispositif de mesure (position et écartement des électrodes, conditions aux frontières). La tomographie de résistivité électrique d'un volume est la réalisation, à sa surface, d'un ensemble de mesures de résistivité sur un réseau d'électrodes. La profondeur de pénétration du dispositif dépend de l'écartement entre les électrodes et de la distribution de la résistivité électrique du milieu. De plus, il faut noter que la résolution de cette méthode diminue avec la profondeur. Le dispositif le plus répandu pour la réalisation de profils de résistivité électrique comprend 4 électrodes : deux électrodes d'injection de courant (A et B, ou C1 et C2) et deux électrodes de mesure du potentiel (M et N ou P1 et P2) le long d'un profil. Selon la position des électrodes de mesures de la différence de potentiel électrique par rapport aux électrodes d'injection du courant, le dispositif de mesures porte un nom spécifique (entre autres : Wenner  $\alpha$ , Schlumberger, Dipôle-Dipôle, Fig. 2-14). Il existe d'autres dispositifs de mesures mais ils sont en général moins répandus. Selon le dispositif utilisé, la perte de résolution en fonction de la profondeur peut être plus ou moins importante mais ces dispositifs peuvent être plus ou moins sensibles aux structures verticales et/ou horizontales. A partir d'une pseudo-section de résistivités apparentes mesurées, il est nécessaire d'utiliser des algorithmes d'inversion pour obtenir la distribution spatiale des résistivités vraies inversées. Ce sont ces profils de résistivités vraies qui peuvent ensuite être interprétés.

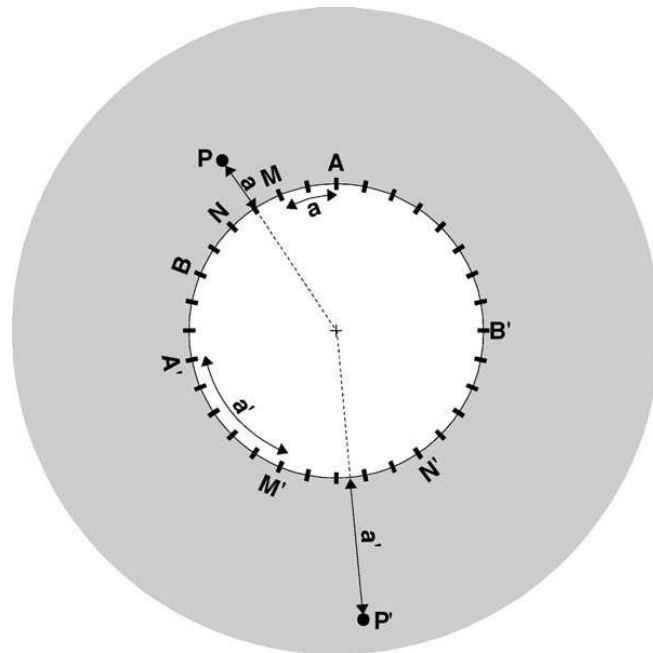


**Figure 2-14 : Les trois dispositifs les plus utilisés pour la réalisation de tomographie de résistivité électrique : (1) Wenner  $\alpha$ , (2) Schlumberger et (3) Dipôle-Dipôle. La partie grisée et les flèches représentent respectivement le sol et les électrodes d'injection (C1 et C2) et de potentiel (P1 et P2).**

L'utilisation de la résistivité électrique est de plus en plus répandue dans le cadre de problématiques environnementales car la résistivité électrique est sensible à plusieurs facteurs tels que la nature du milieu poreux (composition géochimique, porosité), ou bien la nature du fluide qui le sature (eau, huile, gaz, polluant chimique ou organique) et le degré de cette saturation dans les milieux. Ce sont ces sensibilités à la saturation et la possibilité de distinguer des structures (dont les failles) qui rendent la méthode intéressante dans le cadre de l'étude de l'EDZ.

Gibert et al. (2006) ont réalisé des mesures de résistivité électrique sur les parois de la Galerie 04 du laboratoire de Mont Terri (voir Fig. 2-3). Ils ont réalisé 5 campagnes de mesures électriques (de Juillet 2004 à Janvier 2005) juste après l'excavation (au printemps 2004) afin de voir le développement de l'EDZ et l'impact des modifications climatiques saisonnières dans la galerie sur celui-ci. Chaque campagne a consisté en trois mesures en anneau (appelées pseudo-section), en trois endroits, sur les parois autour de la galerie 04 et en un profil horizontal, le long de la galerie avec un dispositif expérimental de type Wenner  $\alpha$ . Chacune des mesures sur les trois pseudo-sections en anneau ont été réalisées avec un écartement minimum de 55 cm entre les électrodes, chaque électrode pouvant être utilisées

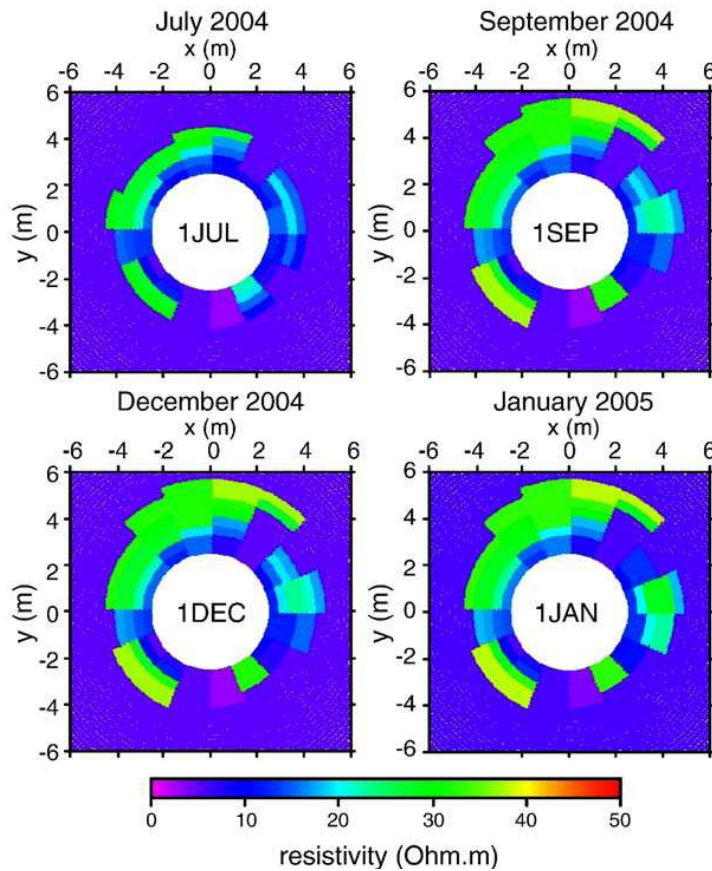
pour l'injection et pour la mesure du potentiel, il a suffi de décaler le dispositif de mesure et d'en changer l'écartement ( $a$ ) pour réaliser une multitude de mesures tout autour de la galerie et à différentes profondeurs ( $a$  ou  $a'$  : Fig. 2-15). Pour simplifier l'interprétation des mesures, les galeries ont été considérées parfaitement circulaires comme approximation de leur forme réelle en fer à cheval. Pour le profil horizontal, les électrodes ont été espacées de 50 cm.



**Figure 2-15 : Disposition géométrique utilisée pour réaliser les pseudo-sections en anneau autour des galeries : la profondeur investiguée dépend de l'écartement ( $a$  ou  $a'$ ) (Gibert et al., 2006). A et B sont les électrodes d'injection, tandis que M et N sont les électrodes de mesure de potentiel.**

Les résistivités apparentes mesurées sont comprises entre 2,5 et 16  $\Omega$  m, et leur distribution a varié entre les différentes campagnes, c'est-à-dire en fonction de la saison (donc des conditions climatiques dans les galeries) et du temps depuis l'excavation. Il a été globalement montré une augmentation saisonnière de la résistivité apparente sur certaines zones proches de la surface (principalement entre juillet et septembre). Ces résultats ont ensuite été traités avec une méthode d'inversion dite 2,5 D, c'est à dire qui considère que les propriétés peuvent varier de façon annulaire (autour de la paroi) ou en profondeur, dans un plan perpendiculaire à l'axe de la galerie, mais pas le long de galerie. Il n'y a pas eu inversion à proprement parler des valeurs de résistivités apparentes pour obtenir la distribution (2D en coordonnées cylindriques : angle et rayon) de résistivités vraies, mais une méthode dite d'essais-erreurs appliquée au milieu discrétisé (Fig. 2-16). Les anomalies de résistivités vraies

mesurées correspondent à des perturbations du milieu : saturation partielle du milieu ou fracturation le long du plan de stratification (le pendage étant de 45°).



**Figure 2-16 : Distribution spatiale des résistivités vraies autour de la Gallerie 04 (anneau 1) obtenue par essai-erreur à partir d'une modélisation 2,5D (Gibert et al., 2006).**

La résistivité électrique est une méthode non intrusive très intéressante qui semble, d'après Gibert et al. (2006), à même d'identifier et de délimiter l'EDZ à partir des parois de galeries. La diminution de l'écartement des électrodes permettrait un détail encore plus grand dans la zonation de l'EDZ, voire la localisation des fractures de taille réduite. Dans un milieu très bien discrétisé, et avec des connaissances a priori sur le milieu, il serait possible d'estimer le degré de saturation du milieu (de Lima et Sharma, 1990).

### **2.3.3.3 Polarisation Provoquée Spectrale :**

La Polarisation Provoquée Spectrale (PPS ou SIP en anglais pour *Spectral Induced Polarization*) est une méthode qui étend la résistivité électrique au domaine fréquentiel (résistivité complexe). En plus de mesurer une résistance comme amplitude  $|\rho_0|$ , on mesure aussi le déphasage entre le courant et le voltage. A partir de l'amplitude et de la phase, on peut

définir une résistance complexe qu'on nomme impédance  $Z^*$ . La phase  $\varphi$  est souvent représentée de façon négative par convention :  $-\varphi$  (Fig. 2-17a).

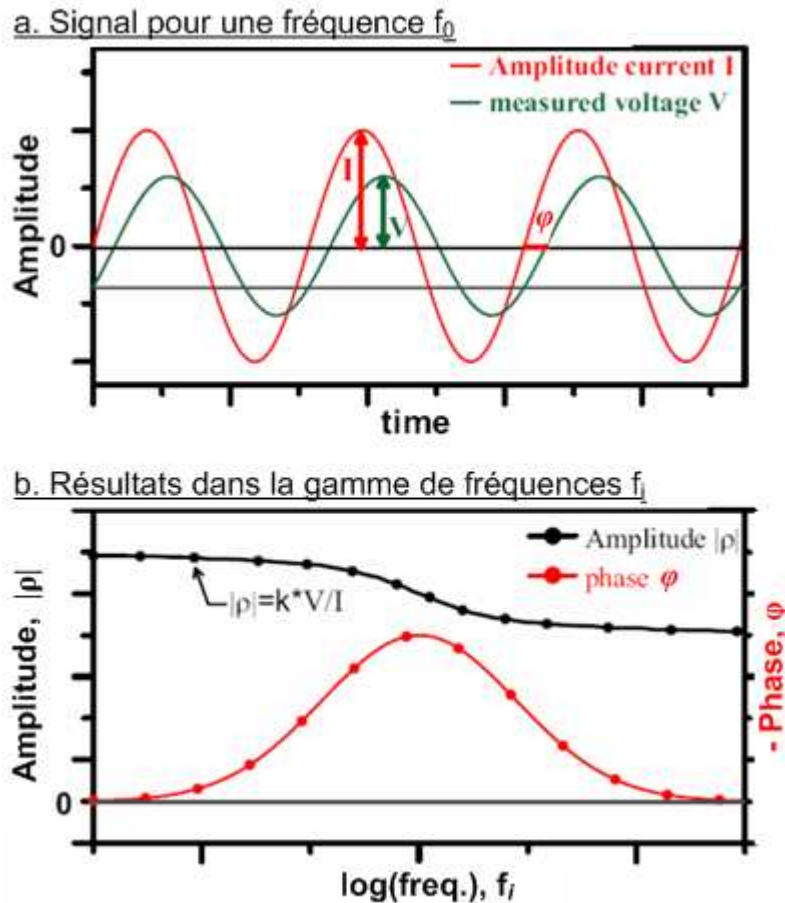


Figure 2-17 : Résultats de la méthode de Polarisation Provoquée Spectrale : (a) courant injecté et potentiel mesuré en fonction du temps pour une fréquence donnée et (b) amplitude et phase en fonction de la fréquence.

On utilise les mêmes types de dispositifs de mesures (Wenner  $\alpha$ , Dipole-Dipole) que pour les mesures de résistivité simples. De la même manière, il est nécessaire d'utiliser un coefficient géométrique pour transformer l'impédance (résistance complexe) en résistivité complexe. La réalisation de mesures se fait en balayant une gamme de fréquences, en général entre 1 mHz et 45 kHz pour les appareils les plus récents. Cette méthode permet d'obtenir un spectre de la résistivité complexe : l'amplitude,  $|\rho|$ , et la phase,  $\varphi$ , sont représentées en fonction de la fréquence (Fig. 2-17b).

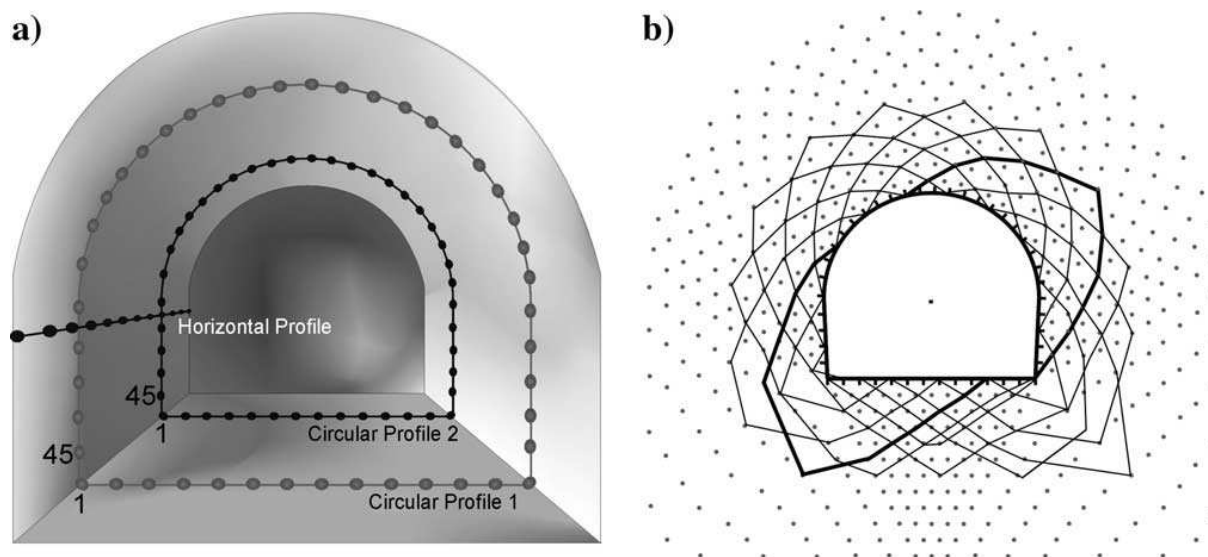
L'amplitude à basse fréquence donne le même type d'informations que la résistivité électrique simple : composition géochimique, porosité, saturation. La phase donne des

informations complémentaires sur la polarisabilité du milieu. Selon les auteurs, le déphasage est lié :

- à la distribution de taille des grains avec une polarisation électrochimique à la surface des grains (Lesmes et Morgan, 2001 ; Comparon, 2005 ; Scott, 2006 ; Leroy et al., 2008 ; Leroy et Revil, 2009)
- à la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et/ou la surface spécifique (Börner and Schön, 1991 ; Slater et al., 2005 ; Cosenza et al., 2008)
- à la conductivité hydraulique (ou la perméabilité) du milieu (Börner et al., 1996 ; de Lima and Niwas, 2000 ; Comas and Slater, 2004 ; Binley et al., 2005 ; Hördt et al., 2007)
- à la texture ou la structure du milieu (Scott and Barker, 2003 ; Ghorbani et al., 2009)
- et enfin à la saturation en eau (Kruschwitz and Yaramanci, 2004 ; Cosenza et al., 2007 ; Ghorbani et al., 2009).

Les récents travaux de Leroy et Revil (2009) sur des argiles saturées en eau, s'appuyant sur des travaux plus anciens de Lesmes et Morgan (2001) sur des grès, tendent à prouver que les phénomènes de polarisation dans le milieu sont multiples et se superposent. Les travaux de Ghorbani et al. (2009) sur les argilites de Tournemire et de Bure, montrent que la teneur en eau et l'endommagement influencent très fortement les phénomènes de polarisation dans le milieu.

Kruschwitz et Yaramanci (2004) ont réalisé des mesures de polarisation provoquée spectrale sur les parois de la Galerie 04 du laboratoire de Mont Terri. Tout comme Gibert et al. (2006), ils ont réalisé deux pseudo-sections en anneau (Fig. 2-18a) selon un dispositif de type Wenner  $\alpha$  et en déplaçant le système d'acquisition (injection et mesure de potentiel) de manière à obtenir la distribution de résistivité autour de la galerie à différentes pseudo-profondeurs (Fig. 2-18b). Les profils en anneaux comportaient 45 électrodes avec un écartement minimal d'environ 21 cm. Ils ont aussi réalisé un profil horizontal le long d'un mur de la Galerie 04 (Fig. 2-18a). Ce profil comportait aussi 45 électrodes mais avec un écartement plus faible de 12,5 cm. Deux campagnes de mesures ont été menées à différentes périodes de l'année pour étudier l'évolution de l'EDZ : en juillet puis en septembre 2004 (soit 1 et 3 mois après l'excavation de la Galerie 04). Les mesures ont été réalisées dans une gamme de fréquences allant de 1 Hz à 12 kHz.



**Figure 2-18 : (a) Vue en 3D du système d'acquisition des mesures PPS dans la Galerie 04 du site de Mont Terri. (b) Vue en 2D de la distribution spatiale des résistivités apparentes mesurées (points) et des 16 sections de profil inversées (lignes) (Kruschwitz et Yaramanci, 2004).**

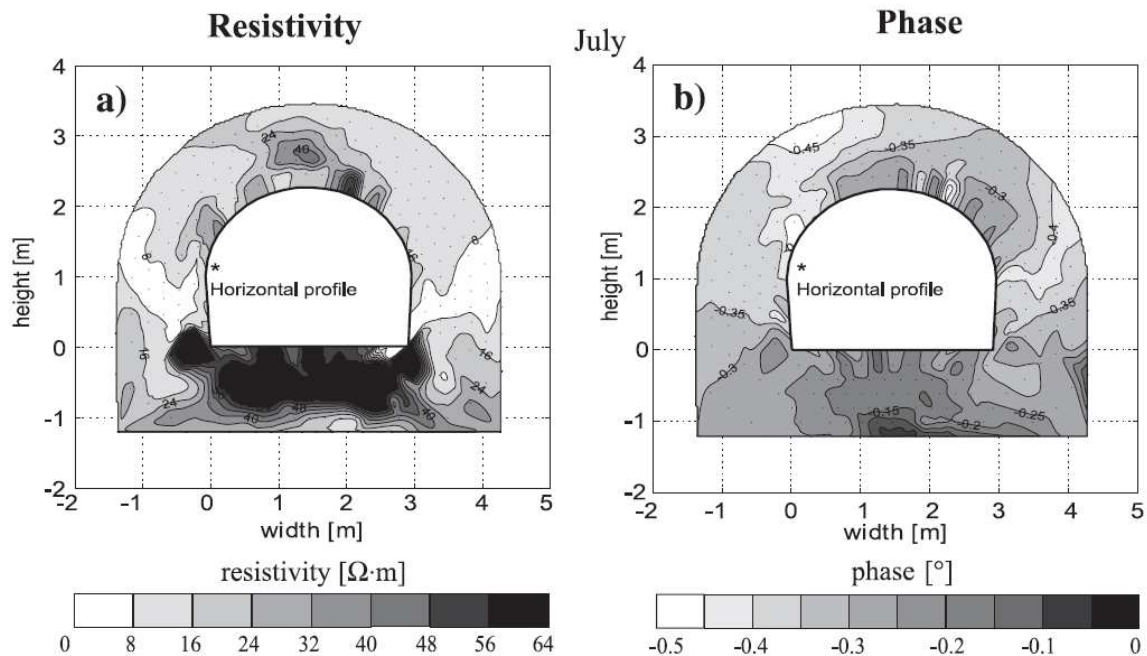
Les résultats obtenus ont été inversés à l'aide du logiciel commercial RES2DINV développé sur la base des travaux de Loke et Barker (1995, 1996). Ce logiciel ne permet l'inversion de résistivités apparentes que pour une seule fréquence. Les auteurs ont choisi d'inverser leurs données pour la fréquence 1Hz : amplitude et phase (Fig. 2-19a et 2-19b). Les amplitudes sont représentées par une échelle allant de 0 et 64  $\Omega$  m, et les phases entre  $-0.5$  et  $0^\circ$  car c'est dans ces gammes que les auteurs identifient les changements les plus intéressants pour les deux mesures en anneaux (juillet et septembre) :

- La zone non perturbée (argilites saines) présente des amplitudes comprises entre 8 et 16  $\Omega$  m et des phases de l'ordre de  $-0,4^\circ$ .
- L'amplitude de la résistivité dans le plafond et les parois de la galerie (EDZ) varie de 16 à 60  $\Omega$  m, tandis que la phase est moins importante entre,  $-0,2$  et  $-0,3^\circ$ .
- Le sol de la galerie présente des valeurs d'amplitude de la résistivité très élevées (jusqu'à 300  $\Omega$  m) mais la phase est beaucoup plus proche de  $0^\circ$ . Il est important de noter que le sol est couvert de 70 cm de béton.

La comparaison des mesures en juillet et en septembre montre principalement des différences d'amplitude de résistivité à proximité de la surface des parois. Les variations dans les phases sont moins notables. Le profil horizontal montre que l'amplitude de la résistivité



délimite une zone perturbée jusqu'à 20 cm de la surface de la paroi (EDZ ?), et que c'est dans cette zone que la résistivité varie le plus entre les mesures de juillet et septembre.



**Figure 2-19 : Mesures PPS sur la pseudo-section 1 inversées avec le logiciel RES2DINV : (a) amplitude [ $\Omega \cdot m$ ] et (b) phase [ $^{\circ}$ ] de la résistivité à la fréquence 1 Hz (d'après Kruschwitz et Yaramanci, 2004).**

La Polarisation Provoquée Spectrale est une méthode qui peut donner des informations complémentaires à celles de la résistivité électrique pure (DC) avec un traitement des données plus complexe. Néanmoins, cette méthode non-intrusive, comme la résistivité DC, permet de localiser la zone perturbée. De plus, les travaux sur échantillons de Ghorbani et al. (2009) laissent espérer la possibilité d'estimer le degré de saturation et d'identifier la présence de micro-endommagements à partir des mesures de PPS.

### 2.3.3.4 Polarisation spontanée :

La Polarisation Spontanée (PS) recouvre plusieurs phénomènes pour lesquels un courant électrique est généré par un champ de potentiel mettant en mouvement un transport convectif ou diffusif de porteurs de charge dans un milieu poreux électriquement conducteur. On peut citer,

- L'électrofiltration pour lequel l'excès de charge électrique de l'eau porale dû à la couche diffuse est transporté avec la circulation de l'eau, par exemple sous l'effet d'un gradient de pression du fluide,

- Le potentiel de diffusion dans le cas où le courant est créé par un gradient de l'activité des ions dans l'eau porale,
- Dans les deux cas précédents, les porteurs de charge sont des ions. Dans certains cas, la migration d'électrons sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique des électrons (potentiel rédox) est aussi responsable d'un courant électrique et donc d'un champ de potentiel électrique dans un milieu conducteur.

Cette méthode non intrusive est de plus en plus utilisée dans le cadre de différentes problématiques environnementales : cartographie de zones de pollution (Naudet et al., 2004), suivi des écoulements hydriques (Suski et al., 2006), détection de cavités (Jardani et al., 2007), étude de la géothermie des volcans (Crespy et al., 2008), détection de fuites dans les barrages (Bolève et al., 2009). Dans le cas d'échantillons d'argilites du COx saturées en eau, la migration ionique différentielle sous l'influence de gradients de pression ou de concentration a été étudiée en détail pendant la thèse ANDRA de Philippe Leroy (Revil et al., 2005).

Si aucune application à l'EDZ n'a encore été réalisée, les récents et nombreux développements de la compréhension des phénomènes de potentiel spontané dans les milieux non saturés laissent à penser que cette méthode pourrait être testée pour cette problématique.

### **2.3.3.5 Pourquoi développer l'étude de l'EDZ avec les méthodes géophysiques électriques ?**

Les méthodes géophysiques présentées dans les paragraphes précédents, et a fortiori les méthodes électriques qui nous intéressent, donnent des résultats ou des pistes intéressants pour l'étude de l'EDZ. De plus les travaux de la thèse ANDRA de Philippe Leroy ont conduit au développement de modèles de transport dans les argilites du COx saturées en eau basés sur des paramètres mesurables par des méthodes électriques non intrusives.

Le travail de thèse présenté dans les chapitres suivants propose le développement et l'extension des modèles existants de détermination des paramètres de transport par des méthodes électriques non intrusives au milieu des argilites du COx non saturée en eau. L'utilisation des modèles ainsi développés permettra de tirer le maximum d'informations des mesures électriques non intrusives qui pourront être faites sur l'EDZ des galeries du site de

Bure : le degré de saturation et les paramètres de transports (coefficient de diffusion ionique, perméabilité).

# **Chapitre III : Les phénomènes de diffusion ionique dans les argilites du COx**

## **3.1. Introduction**

Dans le premier chapitre, la présentation des argilites du COx a montré que leur très faible perméabilité intrinsèque faisait de la diffusion le phénomène de transport ionique prépondérant, au moins dans la partie saine de la formation. Ce chapitre traitera des phénomènes de diffusion ionique les milieux poreux saturés et non saturés. Dans un premier temps, nous récapitulerons le modèle de diffusion ionique que nous avons utilisé pour les milieux poreux chargés et saturés. Ce modèle sera utilisé dans l'article Jougnot et al. (2009) pour réinterpréter les résultats expérimentaux de diffusion de traceurs dans le COx. Ensuite, nous ferons un état de l'art des modèles de diffusion ionique dans des milieux poreux partiellement saturés et nous présenterons le nouveau modèle que nous avons développé dans l'article Revil et Jougnot (2008).

## 3.2. Diffusion ionique dans les milieux poreux chargés et saturés en eau

### 3.2.1. Approche classique de la diffusion ionique

#### 3.2.1.1 Première loi de Fick :

La diffusion d'ions à travers un milieu poreux est classiquement décrite par les deux lois de Fick. La première loi de Fick décrit le flux  $\mathbf{J}_i^d$  (en mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) de diffusion d'une espèce ionique  $i$  :

$$\mathbf{J}_i^d = -D_i \nabla C_i, \quad (3.1)$$

où  $D_i$  (en m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) est le coefficient de diffusion effectif et  $C_i$  (en mol m<sup>-3</sup>) la concentration en ions  $i$  dans le milieu. Cette loi suppose des conditions isothermes et isobares, ainsi qu'une solution idéale telle qu'on puisse assimiler le gradient d'activité de l'ion  $a_i$  au gradient de sa concentration. Cette dernière hypothèse n'est valide que lorsque la force ionique  $I$  de cette solution est relativement faible (< 1 mol L<sup>-1</sup>). La force ionique d'une solution se détermine à partir des valences  $z_i$  et des concentrations des  $Q$  ions qui la composent :

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^Q z_i^2 C_i. \quad (3.2)$$

Pour les forces ioniques plus importantes (> 1 mol L<sup>-1</sup>), on ne peut plus se satisfaire de la première loi de Fick, il faut reprendre la définition rigoureuse de l'équation de diffusion (Revil, 1999):

$$\mathbf{J}_i^d = -D_i C_i \nabla \mu_i, \quad (3.3)$$

avec  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'ion  $i$ , défini par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln a_i \quad (3.4)$$

où  $\mu_i^0$ , est le potentiel chimique à un état de référence donné, tandis que  $k_B$  est la constante de Boltzman ( $k_B = 1,3806 \times 10^{23}$  J K<sup>-1</sup>) et  $T$ , la température (en K). D'après l'équation 3.4,  $\nabla \mu_i \Leftrightarrow k_B T \nabla \ln a_i$ , or  $\nabla \ln a_i = \nabla a_i / a_i$ , ce qui conduit à :

$$\mathbf{J}_i^d = -D_i C_i \frac{\nabla a_i}{a_i}. \quad (3.5)$$

On note que si on considère  $a_i \approx C_i$  dans l'équation 3.5, on retombe sur la première loi de Fick (Eq. 3.1).

Dans un milieu poreux, certains auteurs définissent un coefficient de diffusion porale,  $D_i^p$  (en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) :

$$D_i^p = \frac{D_i}{\phi}, \quad (3.6)$$

où  $\phi$  est la porosité du milieu, c'est-à-dire le rapport entre le volume des pores et le volume total.

Le coefficient de diffusion effectif d'un ion  $i$  dans un milieu poreux est souvent défini à partir du coefficient de diffusion de cet ion dans l'eau libre :  $D_i^f$  (en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ), parfois appelé coefficient d'autodiffusion. Le coefficient de diffusion dans l'eau libre est défini par la relation de Nernst Einstein :

$$D_i^f = \frac{k_B T \beta_i}{e |z_i|}, \quad (3.7)$$

où  $\beta_i$  est la mobilité ionique (en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ) et  $e$ , la charge élémentaire ( $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ).

Le modèle le plus courant pour relier le coefficient effectif,  $D_i$ , et le coefficient d'autodiffusion,  $D_i^f$ , est celui de Van Brakel and Heertjes (1974) :

$$D_i = \phi D_i^f \frac{\delta}{\tau^2}. \quad (3.8)$$

Ce modèle fait intervenir deux notions pour caractériser la géométrie de l'espace poral : la tortuosité,  $\tau$ , et la constrictivité,  $\delta$ . La tortuosité correspond au chemin moyen de diffusion par rapport à une distance rectiligne ( $\tau > 1$ ), tandis que la constrictivité prend en compte les variations de section des pores le long du chemin de diffusion ( $\delta < 1$ ). En plus du fait que ces concepts sont délicats à utiliser pour une structure en 3D, le problème est que ces deux valeurs ne sont pas mesurables physiquement. Revil (1999) propose d'utiliser un paramètre mesurable électriquement pour prendre en compte la géométrie de l'espace poral : le facteur de formation  $F$ . Ce paramètre adimensionnel est défini, par la première loi d'Archie (1942) pour un milieu poreux saturé, comme le rapport de la conductivité électrique du fluide saturant sur celle du milieu. Mais, depuis plusieurs décennies, de nombreux auteurs ont

proposé de modifier cette loi pour l'appliquer à des milieux plus complexes que ceux étudiés initialement par Archie (1942) (Waxman et Smits, 1968 ; Sen, 1989 ; Revil et Linde, 2006). Dans un milieu où on peut négliger la charge de surface des minéraux, le facteur de formation peut être utilisé dans la relation suivante :  $F = D_i^f / D_i$ . Mais dans des milieux comme les argilites du COx, cette relation n'est valable que pour des éléments électriquement neutres, telle l'eau tritiée (HTO) :

$$F = \frac{D_{HTO}^f}{D_{HTO}} \quad (3.9)$$

Archie (1942) propose de relier le facteur de formation à la porosité d'un milieu de telle sorte que  $F = \phi^{-m}$ , où  $m$  est l'indice de cimentation. Néanmoins, cette formule est très discutée pour les argilites du COx où elle semble ne pas pouvoir s'appliquer parfaitement (voir par exemple les travaux de Descostes et al., 2008).

### 3.2.1.1 Seconde loi de Fick :

La seconde loi de Fick correspond à l'équation de continuité pour un ion  $i$  dans le milieu poreux :

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1-\phi)\rho_g \frac{\partial C_i^S}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i^d, \quad (3.10)$$

avec  $C_i^S$ , la concentration d'ion  $i$  adsorbée dans le milieu (en mol kg<sup>-1</sup>),  $\rho_g$ , la masse volumique des grains (en kg m<sup>-3</sup>) et  $t$ , le temps (en s). Les phénomènes de sorption dans le milieu dépendent de la nature du milieu, de la température, des ions et de leurs concentrations mises en jeu. Un des moyens les plus simples pour prendre en compte les phénomènes de sorption est l'utilisation d'un coefficient de distribution  $K_d^i = C_i^S / C_i$  (en m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>). Sous certaines conditions (isothermie, sans gradient de concentration et pour des phénomènes de sorptions instantanés et réversibles), il est possible de le considérer constant dans le temps, et l'équation 3.10 devient :

$$\left[ \phi + (1-\phi)\rho_g K_d^i \right] \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i^d. \quad (3.11)$$

On parle aussi parfois de facteur de retard  $R_d^i$ , tel que  $\phi R_d^i = \left[ \phi + (1-\phi)\rho_g K_d^i \right]$ .

Si on introduit la première loi de Fick dans l'équation de conservation 3.11, on obtient une équation de diffusion classique,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\eta_i \nabla C_i), \quad (3.12)$$

où apparait la diffusivité apparente de l'ion  $i$  :

$$\eta_i = \frac{D_i}{[\phi + (1-\phi)\rho_g K_d^i]}. \quad (3.13)$$

On notera que pour une espèce ionique qui ne s'adsorbe pas, la diffusivité apparente est égale au coefficient de diffusion porale  $D_i^p$  (Eq. 3.6).

### 3.2.2. Diffusion ionique dans les milieux chargés

L'approche classique de la diffusion ionique dans un milieu saturé en eau est limitée, car elle ne prend pas en compte les interactions entre les charges de surface des minéraux argileux et la solution (par exemple le phénomène d'exclusion anionique). Pour remédier à ce problème, de nombreux auteurs ont développé des modèles de diffusion ionique dans les milieux où on ne peut pas négliger l'effet de la Double Couche Electrique (DCE).

#### 3.2.2.1 La notion de porosité effective :

Muurinen et al. (1988) ont proposé d'introduire la notion de porosité effective,  $\phi_{eff}$ , dans l'équation de conservation :

$$\phi_{eff\ i} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\phi_{eff\ i} D_i^f}{\tau^2} \nabla C_i \right). \quad (3.14)$$

La porosité effective décrit une porosité accessible à l'ion considéré, on parle d'ailleurs aussi de porosité accessible. Cette approche phénoménologique est très populaire car elle ne nécessite pas beaucoup de connaissances a priori de la structure ou de la géochimie du milieu.

#### 3.2.2.2 Compartimentation du milieu :

Une autre approche de la diffusion en milieu poreux chargé est de compartimenter l'espace poral. Par exemple, Bourg (2004) et Bourg et al. (2006) proposent de diviser le milieu en trois réseaux de pores en parallèle : un réseau de macropores et deux réseaux de micropores. Etant donné leurs charges, le modèle considère que les anions n'ont pas accès aux deux réseaux de micropores. Chaque réseau poral se voit ensuite attribuer une tortuosité et une constrictivité selon la formule de Van Brakel and Heertjes (1974) (Eq. 3.8). Le flux ionique total est la somme des flux dans chaque réseau.



D'autres auteurs compartimentent le pore lui-même en deux parties : une partie soumise à la charge de surface et une autre ne comprenant qu'un électrolyte libre. De nombreux auteurs proposent et utilisent des modèles distinguant une diffusion dans l'électrolyte libre et une diffusion de surface (Kim et al., 1993 ; Eriksen et al., 1999 ; Muurinen 1994) :

$$\mathbf{J}_i^d = -\left[D_i + (1-\phi)\rho_g K_d^i D_i^S\right]\nabla C_i. \quad (3.15)$$

où  $D_i^S$  (en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion de surface (en général plus faible que  $D_i$ ).

Une complexification du modèle précédent est de compartimenter le pore en trois couches : (1) une couche de Stern où les charges sont fixes (phénomènes de sorption), (2) une couche diffuse avec des ions mobiles et dont la concentration est déterminée en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann et enfin (3) l'électrolyte libre où les interactions avec les charges de surface sont négligeables. Par exemple, Sato et al. (1995) propose de prendre en compte la contribution des ions de la couche diffuse en introduisant un paramètre de constrictivité électrostatique,  $\delta_{el}$  :

$$\mathbf{J}_i^d = -\delta_{el} D_i \nabla C_i. \quad (3.16)$$

Ce paramètre est le rapport entre la concentration moyenne des ions dans la couche diffuse,  $C_i^d(x)$ , et celle des ions de l'électrolyte libre,  $C_i$  :

$$\delta_{el} = \frac{1}{RC_i} \int_0^R C_i^d(x) dx, \quad (3.17)$$

avec  $R$ , le rayon du pore et  $C_i^d(x)$ , la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann.

Molera et Eriksen (2003) utilisent aussi le concept des trois compartiments, mais ils définissent un coefficient de partition  $f$  comme la fraction entre les ions de la couche diffuse et ceux de la couche de Stern. Ce qui donne l'équation constitutive suivante :

$$\mathbf{J}_i^d = -\left\{D_i \left[1 + f \frac{(1-\phi)}{\phi} \rho_g K_d^i\right]\right\} \nabla C_i. \quad (3.18)$$

### 3.2.2.3 L'équilibre de Donnan généralisé :

L'utilisation de la notion d'équilibre de Donnan généralisé (Donnan, 1924) permet de prendre en compte les charges de surface du milieu non pas à l'échelle du pore, mais à l'échelle d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER). Considérons ce VER à l'équilibre

thermodynamique avec un réservoir d'ions infini. D'une manière générale, on notera d'une barre les paramètres du VER, par exemple :  $\bar{C}_i$  est la concentration en ion  $i$  dans le réservoir à l'équilibre et  $\bar{C}_i$ , celle dans le VER (espace poral).

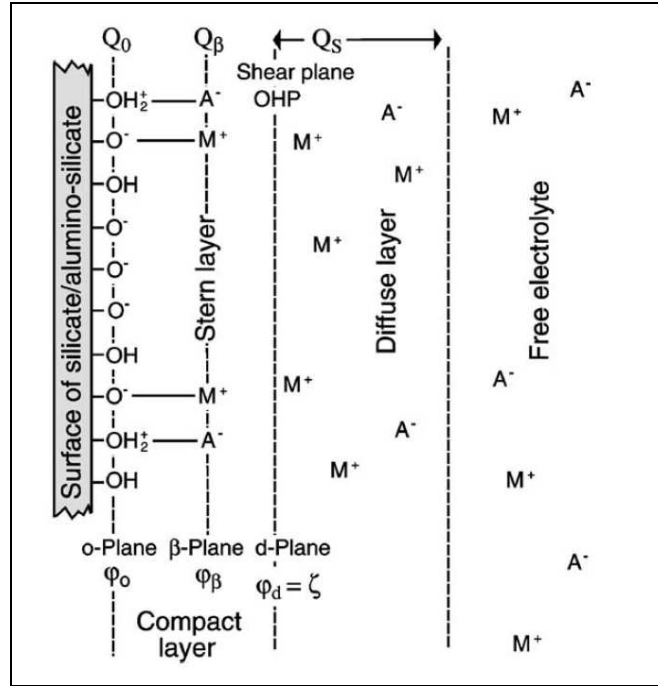


Figure 3-1 : Schéma de la triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004).  $M^+$  désigne les cations et  $A^-$  les anions.

Afin de respecter l'équilibre électrique du milieu, un excès de cations dans le VER va contrebalancer les charges des surfaces minérales (Leroy et Revil, 2004 ; Revil et Linde, 2006 ; Fig. 3-1), soit, pour un milieu saturé en eau :

$$\bar{Q}_V + \frac{S}{V_f} Q_S = 0, \quad (3.19)$$

avec  $\bar{Q}_V$ , la densité de charges volumiques (en  $C m^{-3}$ ),  $Q_S$ , la densité de charges surfaciques (en  $C m^{-2}$ ),  $S$ , la surface spécifique de l'interface solide-solution et  $V_f$ , le volume de pore.

L'excès de charge dans la solution porale va engendrer un potentiel électrique avec le réservoir : le potentiel de Donnan ou potentiel électrique moyen du milieu,  $\varphi_m$  (en V). Ce potentiel aura donc une influence très importante sur la concentration des ions dans le VER :

$$\bar{C}_i = C_i \frac{\gamma_i}{\bar{\gamma}_i} \exp\left(-\frac{q_i \varphi_m}{k_B T}\right), \quad (3.20)$$

où  $q_i = (\pm e)z_i$  est la charge de l'ion  $i$ , tandis que  $\gamma_i$  et  $\bar{\gamma}_i$  sont respectivement les coefficients d'activité des ions dans le réservoir et dans l'espace poral. Ils sont liés à l'activité par la formule  $a_i = \gamma_i C_i$ , et ils sont égaux à 1 dans le domaine de validité de la première loi de Fick. On retrouve la densité de charge volumique avec la formule suivante :

$$\bar{Q}_V = \sum_{i=1}^{\rho} q_i C_i \exp\left(-\frac{q_i \phi_m}{k_B T}\right). \quad (3.21)$$

Le rapport entre les concentrations dans le réservoir et celles dans le VER détermine un paramètre qui peut être rapproché de la constrictivité électrostatique de Sato et al. (1995) :

$$\delta_{el} = \frac{\bar{C}_i}{C_i} = \exp\left(-\frac{q_i \phi_m}{k_B T}\right) \quad (3.22)$$

Leroy et al. (2006) propose un modèle pour la diffusion de traceur (c'est-à-dire sans gradient de concentration ionique) dans un électrolyte binaire symétrique [1 :1] (par exemple du NaCl) :

$$\mathbf{J}_{(\pm)}^d = -D_{(\pm)} \nabla C_{(\pm)}, \quad (3.23)$$

$$D_{(\pm)} = \frac{\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)} k_B T}{e C_{(\pm)} F}. \quad (3.24)$$

A partir de ce modèle et du travail proposé par Revil et Linde (2006), il est possible de développer un modèle de diffusion de traceur qui intègre cet équilibre de Donnan généralisé (Jougnot et al., 2009) :

$$\mathbf{J}_i^d = -D_i \nabla C_i, \quad (3.25)$$

$$D_i = \frac{k_B T \beta_i}{e |z_i|} \left(\frac{1}{F}\right) \exp\left(-\frac{q_i \phi_m}{k_B T}\right). \quad (3.26)$$

Dans l'équation 3.26, on retrouve trois termes important : (1) le coefficient d'autodiffusion du traceur à travers la relation de Nernst-Einstein (Eq. 3.7), (2) le facteur de formation qui décrit la géométrie de l'espace poral et (3) le paramètre de constrictivité électrostatique (Eq. 3.22). Ce modèle est décrit précisément et appliqué au COx dans notre article : « *Diffusion of ionic tracer in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium and the formation factor* » publié en 2009 dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* (voir paragraphe 3.3).

Il est intéressant de noter que Appelo et Wersin (2007) proposent un modèle de diffusion qui utilise aussi la notion d'équilibre de Donnan mais avec une approche fondée sur

un autre modèle de DCE. Ils compartimentent l'espace poral en deux parties : électrolyte libre et couche diffuse, et se servent de l'équilibre de Donnan généralisé pour calculer les concentrations en ions dans la couche diffuse.

### 3.2.3. Modèles prenant en compte les couplages : électrodiffusion et électro-osmose

#### 3.2.3.1 L'électrodiffusion

Les modèles précédents ne peuvent pas être appliqués à la diffusion ionique sous l'effet d'un gradient de concentration important en milieu poreux chargé car ils ne prennent pas en compte des phénomènes d'électrodiffusion dans le milieu. De la même manière que le flux diffusif  $\mathbf{J}_i^d$  se fait sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique (ou de concentration, voir 3.2.1), il existe un flux d'électromigration,  $\mathbf{J}_i^e$  (en  $A\ m^{-2}$ ), qui se fait sous l'effet des gradients de potentiels électriques,  $\psi$  (en V) :

$$\mathbf{J}_i^e = -\sigma \nabla \psi, \quad (3.27)$$

Avec la conductivité électrique DC (*Direct Current*, soit courant continu) du milieu :

$$\sigma = \frac{z_i \beta_i C_i}{F} \quad (3.28)$$

Ces gradients électriques macroscopiques,  $\nabla \psi$ , assurent l'électroneutralité des flux de solutés ioniques dans le milieu. La somme de ces deux flux correspond au flux électrodiffusif  $\mathbf{J}_i^{ed}$  et constitue l'équation de Nernst-Planck :

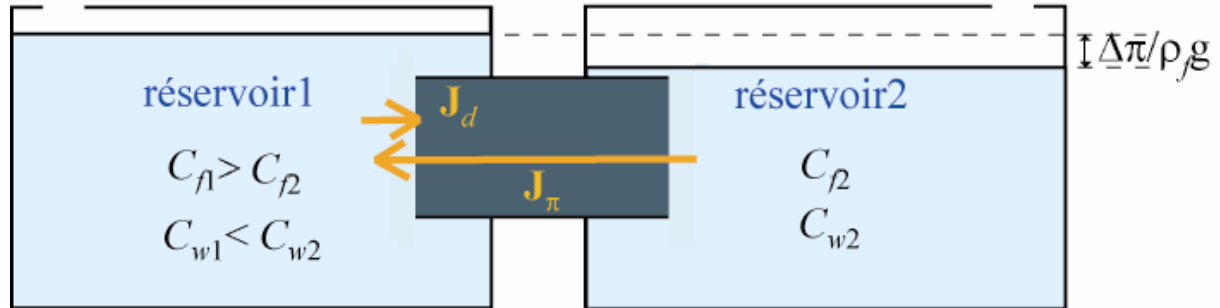
$$\mathbf{J}_i^{ed} = \mathbf{J}_i^d + \mathbf{J}_i^e. \quad (3.29)$$

Il faut bien distinguer des potentiels électriques locaux (ou microscopiques) tels que le potentiel de Donnan,  $\varphi_m$ , et les potentiels électriques macroscopiques  $\psi$ .

#### 3.2.3.2 Les phénomènes osmotiques

Lorsqu'un gradient de salinité est appliqué aux bornes d'un milieu poreux, un flux osmotique va avoir lieu en sens opposé au flux diffusif (Fig. 3-2). En effet le réservoir 1 possédant la salinité la plus forte ( $C_{f1}$  réservoir 1), il présente une concentration en molécules d'eau ( $C_{w1}$ ) plus faible, et donc un potentiel chimique des molécules d'eau  $\mu_{w1}$  plus faible que celui du réservoir 2 (où  $C_{f2} < C_{f1}$ ). Le flux osmotique  $\mathbf{J}^\pi$  se crée dans le sens du gradient des potentiels chimique des molécules d'eau (suivant le principe de l'équation 3.3 pour les ions).

Les gradients de potentiel chimique des molécules d'eau,  $\nabla\mu_w$ , et des espèces ioniques,  $\nabla\mu_i$ , étant opposés, les flux osmotiques et diffusifs le sont aussi.



**Figure 3-2 : Illustration du phénomène de flux osmotique à travers une membrane semi-perméable idéale : un gradient de salinité ( $C_p$ ) entre deux réservoirs, induit un gradient de potentiel chimique des molécules d'eau  $\nabla\mu_w$  qui crée un flux osmotique  $J_\pi$  (Leroy, 2005).**

La différence de pression osmotique,  $\pi$  (en Pa), entre les deux réservoirs génère une différence de pression hydrostatique,  $p$  (en Pa), entre les deux réservoirs. Cette différence dépend d'un coefficient de couplage d'efficacité osmotique (appelé aussi coefficient chimio-osmotique)  $\varepsilon$  défini par la relation suivante :

$$\varepsilon = \left( \frac{\partial \pi}{\partial p} \right)_{U=0}, \quad (3.30)$$

sous la condition d'une vitesse de Darcy  $\mathbf{U}$  nulle dans le milieu. Ce coefficient est compris entre 0 et 1 selon le type de milieu considéré. Il est égal à 1 pour une membrane semi-perméable idéale : c'est-à-dire qu'elle bloque les solutés et ne laisse passer que le solvant, tandis que  $\varepsilon = 0$  pour une membrane ne bloquant pas du tout les solutés.

Dans le cas d'une solution contenant un électrolyte binaire symétrique [1:1] et d'une membrane placée entre deux réservoirs dont la différence de salinité est plus importante que les gradients existant au sein de la membrane, Revil et al. (2005) proposent une formule issue de la relation de Van't Hoff pour déterminer le gradient de pression osmotique entre les deux réservoirs :

$$\nabla \pi = 2k_B T \nabla C_f. \quad (3.31)$$

Tandis que le coefficient d'efficacité osmotique est déterminé par (Revil et Leroy, 2004):

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{1 + R^2} - R(1 - 2T_{(+)}), \quad (3.32)$$

avec  $R$ , un paramètre issu du modèle de triple couche de Leroy et Revil (2004) tel que :

$$R = \frac{\overline{Q}_v}{2eC_f}, \quad (3.33)$$

où  $\overline{Q}_v$  est l'excès de charge dans l'espace poral (en  $C\ m^{-3}$ ),  $e$ , la charge élémentaire de l'électron ( $e = 1,602 \times 10^{-19} C$ ),  $C_f$ , la salinité (en  $mol\ m^{-3}$ ) et  $T_{(+)}$ , le nombre d'Hittorf macroscopique du milieu pour les cations. Ce nombre correspond à la contribution des cations à la conductivité électrique,  $\sigma_{(+)}$ , sur la conductivité totale du milieu  $\sigma = \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}$ . La définition générale pour le nombre d'Hittorf macroscopique est donnée par :

$$T_{(\pm)} = \frac{\sigma_{(\pm)}}{\sigma}. \quad (3.34)$$

Ces nombres de Hittorf correspondent à la fraction de courant électrique transporté par un porteur de charge donné au sein du milieu poreux.

Afin de déterminer la pression osmotique dans les milieux naturels comme le COx, Revil et Linde (2006), puis Leroy et al. (2007) généralisent l'équation 3.31 au cas multi-ionique grâce au potentiel de Donnan :

$$\pi_m = k_B T \sum_{i=1}^Q C_i \left[ \exp\left(-\frac{q_i \phi_m}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.35)$$

### 3.2.3.2 Modèle de couplage

Revil et al. (2005) ont développé un modèle de transports couplés dans les milieux argileux saturés d'une solution binaire symétrique [1:1] (de type NaCl ou KCl). Ce modèle se présente sous la forme d'une matrice de couplage  $\mathbf{M}$  des équations constitutives :

$$\begin{bmatrix} 2\mathbf{J}^d - (\overline{C}_{(+)} + \overline{C}_{(-)})\mathbf{U} \\ \mathbf{J}^e - \overline{Q}_v \mathbf{U} \\ \mathbf{U} \end{bmatrix} = -\mathbf{M} \begin{bmatrix} \nabla \mu_f \\ \nabla \psi \\ \nabla \overline{p} \end{bmatrix}, \quad (3.36)$$

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma}{e^2} & \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) & 0 \\ \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) & \sigma & 0 \\ \frac{k}{\eta_f}(\overline{C}_{(+)} + \overline{C}_{(-)}) & \frac{k}{\eta_f}\overline{Q}_v & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}, \quad (3.37)$$

où  $k$  et  $\eta_f$  sont respectivement la perméabilité intrinsèque du milieu et la viscosité dynamique du fluide.

D'après les équations (3.36) et (3.37), Leroy et al. (2006) proposent un modèle pour la diffusion d'un sel binaire symétrique [1:1] qui prend en compte les phénomènes de couplage dans les bentonites. Le flux diffusif du sel dans le milieu est donc affecté par les phénomènes de couplage :

$$\mathbf{J}^d = -\frac{\sigma}{2e^2} \nabla \mu_f - \frac{1}{2e} (\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \psi + \frac{1}{2} (\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \mathbf{U}. \quad (3.38)$$

Ou bien, en explicitant les gradients de concentration et de pression osmotique :

$$\mathbf{J}^d = -D \nabla C_f + \frac{k C_f \varepsilon (1 - \varepsilon)}{\eta_f (1 - \alpha)} \nabla \pi, \quad (3.39)$$

avec le paramètre  $\alpha \geq 0$  qui corrige l'efficacité osmotique pour un milieu réel et qui se définit par :

$$\alpha = \frac{k \bar{Q}_v^2}{\eta_f \sigma}, \quad (3.40)$$

En s'appuyant sur les travaux précédents et la méthode de changement d'échelle appelée prise de moyenne volumique, Revil et Linde (2006) généralisent les transports couplés au cas multi-ionique dans les milieux microporeux saturés et élastiquement déformables. On considère donc que la solution qui sature le milieu est composée de  $Q$  ions  $i$  et que les mobilités des différents ions ne diffèrent pas de façon trop significative. Le modèle se présente sous la forme des équations constitutives :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}^d - \sum_{i=1}^Q \bar{C}_i \mathbf{U} \\ \mathbf{J}^e - \bar{Q}_v \mathbf{U} \\ \mathbf{U} \\ \mathbf{Q} - Q_f \mathbf{U} \end{bmatrix} = -\mathbf{M} \begin{bmatrix} \nabla \mu_f \\ \nabla \psi \\ \nabla \bar{p}_e - i \omega \rho_f \bar{\mathbf{v}}_s - \rho_f \mathbf{g} \\ \nabla T / T_0 \end{bmatrix}, \quad (3.41)$$

et d'une matrice de couplages de transfert 4×4 des propriétés du matériau :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^Q \frac{\sigma}{q_i^2} & \sum_{i=1}^Q \frac{\sigma}{q_i} & 0 & \sum_{i=1}^Q \frac{\sigma Q_i}{q_i} \\ \sum_{i=1}^Q \frac{\sigma}{q_i} & \sigma & 0 & \sum_{i=1}^Q \frac{\sigma Q_i}{q_i} \\ \frac{k}{\eta_f} \sum_{i=1}^Q \bar{C}_i & \frac{k}{\eta_f} \bar{Q}_v & \frac{k}{\eta_f} & \frac{k Q_i}{\eta_f} \\ \sum_{i=1}^Q \frac{\sigma Q_i}{q_i} & \sum_{i=1}^Q \frac{\sigma Q_i}{q_i} & 0 & \lambda T_0 \end{bmatrix}. \quad (3.42)$$

où  $\mathbf{g} = 9,81 \text{ m s}^{-2}$  représente l'accélération de la gravité et  $\rho_f$  est la masse volumique du fluide (en  $\text{kg m}^{-3}$ ). Pour prendre en compte tous ces couplages, plusieurs nouveaux paramètres apparaissent :

- ceux liés au transfert thermique tels que le flux de chaleur  $\mathbf{Q}$  (en  $\text{J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), la chaleur transportée par le fluide  $Q_f$  (en  $\text{J m}^{-3}$ ) et la conductivité thermique du milieu,  $\lambda$  (en  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),
- des paramètres mécaniques, comme la pression porale effective,  $\bar{p}_e = \bar{p} + \pi$  (en Pa) et l'accélération de la phase solide,  $i\omega\bar{\mathbf{v}}_s$  (en  $\text{m s}^{-1}$ ).

Ces modèles complexes sont nécessaires pour prendre en compte les différents types de couplages dans des milieux microporeux, chargés et saturés en eau. La section suivante présente l'application du modèle multi-ionique de Revil et Linde (2006) pour le cas particulier du transfert de traceurs dans les argilites du COx saturées en eau.



### **3.3. Présentation de l'article : "Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009**

#### **3.3.1. Introduction à l'article**

Dans cet article, nous développons un modèle de diffusion de traceurs ioniques issu du modèle général de couplage proposé par Revil et Linde (2006) dans les milieux microporeux saturés d'un électrolyte multi-ionique. Ce modèle, évoqué au paragraphe 3.2.2.3, utilise trois paramètres clés : (1) le facteur de formation  $F$  pour décrire la géométrie de l'espace poral, (2) l'équilibre de Donnan généralisé, via le potentiel électrique moyen  $\varphi_m$ , pour prendre en compte les interactions solide-solution et (3) un coefficient de distribution  $K_d$  pour les phénomènes d'adsorption calculé à partir du modèle de triple couche de Leroy et al. (2007).

Le modèle présenté dans l'article qui suit est appliqué aux argilites du COx et confronté à des données expérimentales issues de traçages isotopiques par la méthode de through-diffusion (terme généralement utilisé qui signifie littéralement : diffusion à travers) (Fig. 3-3a). Cette méthode consiste à laisser diffuser un traceur radioactif à travers un échantillon sans générer de gradient de concentration ionique : les solutions dans les réservoirs amont et aval sont conservées constantes tout au long de l'expérience. La différence est que le réservoir amont contient un isotope radioactif de l'espèce ionique à étudier, au lieu de l'isotope stable dans le réservoir aval. Trois traceurs ont été étudiés : un cation monovalent ( $^{22}\text{Na}^+$ ), un anion monovalent ( $^{36}\text{Cl}^-$ ) et un anion divalent ( $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ). Les phénomènes de spéciation du sulfate ont été pris en compte en utilisant le logiciel PHREEQC (version 2) (Parkhurst et Appelo, 1999).

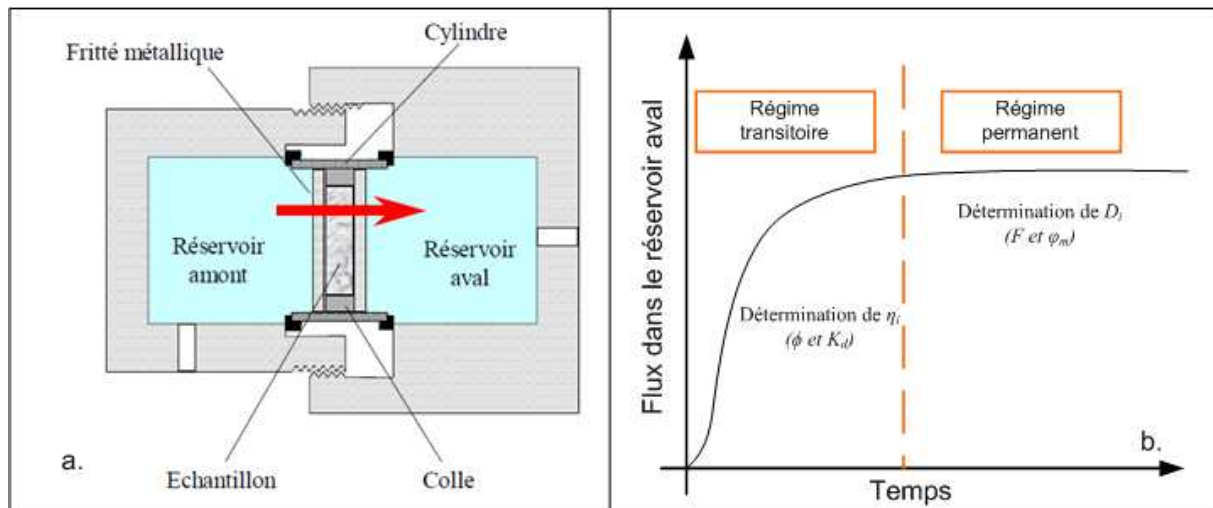


Figure 3-3 : Expérience de *through-diffusion* : (a) dispositif expérimental et (b) courbe schématique du flux de traceur dans le réservoir aval en fonction du temps.

Deux formes de données ont été utilisées pour valider le modèle : (1) les résultats d'expériences de diffusion en fonction du temps (Melkior et al., 2007 ; Bazer-Bachi et al., 2007 ; Fig. 3-3b) et (2) les coefficients de diffusion de traceurs anioniques en fonction de la profondeur dans les argilites du COx et dans les calcaires de l'Oxfordien. Cette étude de la distribution verticale des paramètres de diffusion ( $F$  et  $\varphi_m$ ) a permis de calculer une distribution verticale de la pression osmotique  $\pi_m$  en utilisant le modèle de Revil et Linde (2006). Les pressions osmotiques calculées par cette méthode dans les argilites ont été comparées à des mesures réalisées en forage.

### 3.3.2. Article

# Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor

D. Jougnot<sup>a,b,c,\*</sup>, A. Revil<sup>b,c</sup>, P. Leroy<sup>d</sup>

<sup>a</sup> ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France

<sup>b</sup> CNRS-UMR 5559-LGIT, Université de Savoie, Equipe volcan, 73376 Le-Bourget-du-Lac, France

<sup>c</sup> Colorado School of Mines, Green Center, Department of Geophysics, 1500 Illinois Street, Golden, CO 80401, USA

<sup>d</sup> BRGM, 3 avenue C. Guillemin, BP 6009, 45061 Orléans, France

Received 4 August 2008; accepted in revised form 21 January 2009; available online 5 March 2009

## Abstract

The transient diffusion of cationic and anionic tracers through clay-rocks is usually modeled with parameters like porosity, tortuosity (and/or constrictivity), sorption coefficients, and anionic exclusion. Recently, a new pore scale model has been developed by Revil and Linde [Revil A. and Linde N. (2006) Chemico-electromechanical coupling in microporous media. *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 682–694]. This model is based on a volume-averaging approach of the Nernst–Planck equation. The influence of the electrical diffuse layer is accounted for by a generalized Donnan equilibrium model through the whole connected pore space that is valid for a multicomponent electrolyte. This new model can be used to determine the composition of the pore water of the Callovo-Oxfordian clay-rock, the osmotic efficiency of bentonite as a function of salinity, the osmotic pressure, and the streaming potential coupling coefficient of clay-rocks. This pore scale model is used here to model the transient diffusion of ionic tracers ( $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{36}\text{Cl}^-$ , and  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ) through the Callovo-Oxfordian clay-rock. Speciation of  $\text{SO}_4^{2-}$  shows that  $\sim 1/3$  of the  $\text{SO}_4$  is tied-up in different complexes. Some of these complexes are neutral and are therefore only influenced by the tortuosity of the pore space. Using experimental data from the literature, we show that all the parameters required to model the flux of ionic tracers (especially the mean electrical potential of the pore space and the formation factor) are in agreement with independent evaluations of these parameters using the osmotic pressure determined from in situ pressure measurements and HTO diffusion experiments.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. INTRODUCTION

The diffusion of ions in charged porous media like clay materials has been studied by a number of researchers for a variety of geoenvironmental applications including ground water contamination from clay-lined landfills (Malusis et al., 2003) and the spreading of contaminants from canisters containing nuclear wastes (Chatterji, 2004). The possibility to use clay-rocks as a potential host for the long-term isolation of nuclear wastes has recently driven new researches in this field. The French Nuclear Waste

Agency (ANDRA) is presently studying the long-term storage of high-level long-lived nuclear wastes in the Callovo-Oxfordian (COx) clay-rock formation in the eastern part of the Paris basin (ANDRA, 2005). The COx clay-rock is composed of clay-minerals (between 20% and 50% by weight), silica, and carbonates. Because of the low intrinsic permeability of this formation (in the range  $10^{-19}$ – $10^{-21}$  m<sup>2</sup>, Escoffier et al., 2000; Gasc-Barbier et al., 2004), diffusion of ions is considered to be the major mechanism of the potential spread of ionic species both in the medium (Cey et al., 2001; Patriarche et al., 2004).

To understand the diffusion of ions in such a complex material, new experiments were performed recently to evaluate the diffusion and the sorption of radio-isotopic elements

\* Corresponding author.

E-mail address: [djougnot@mines.edu](mailto:djougnot@mines.edu) (D. Jougnot).

(Melkior et al., 2004, 2005, 2007; Bazer-Bachi et al., 2005, 2007 and references therein). However, these authors used phenomenological models and empirical parameters to explain why the intrinsic diffusion coefficient of some sorbed cationic species (like  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , or  $\text{Cs}^+$ ) are higher than the diffusion coefficient of anions (e.g., chloride). Their approach does not take into account explicitly the influence of the microstructure and electrochemical properties of the mineral/water interface on the diffusivity of ions and long-term range force like the Coulomb force (Revil, 1999).

Recently, Appelo and Wersin (2007) used a generalized Donnan equilibrium model to include the effect of the diffuse layer at the mineral/water interface of clay materials upon the diffusivity of ionic species. However, their model does not consider the existence of the Stern layer where most of the charged counterions are located (Leroy and Revil, 2004; Leroy et al., 2007, 2008).

In this paper, we are interested to test the approach developed recently by Revil and Linde (2006), Leroy et al. (2006), and Revil (2007). Revil and Linde (2006) and Revil (2007) developed a unifying model of transport properties of water and ions in charged microporous materials. This model is obtained by upscaling the local constitutive equations (Nernst–Planck and Navier–Stokes equations) using a volume-averaging operator. Consequently, the constitutive equations established some simple, and theoretically-based, relationships between the measurable material properties, the key-microstructural parameters of the porous medium (formation factor and intrinsic permeability), and the electrochemical properties of the double layer coating the clay particles. This model was recently extended to include the effect of partial saturation upon electrokinetic properties (Linde et al., 2007; Revil et al., 2007) and the diffusion of ions in a concentration field for partially saturated media (Revil and Jougnot, 2008). Leroy et al. (2007) have also modeled the composition of the pore water of the Callovo-Oxfordian clay-rock using an extension of this model by dividing the porosity into two compartments depending on the pore size distribution and the thickness of the diffuse layer.

In the present paper, we adapt this modeling approach in order to study the diffusion of radio-active tracers in a clay-rock. Because the pore size distributions of the samples investigated in the present study are unknown, we use a Donnan model for which the homogenization volume is the whole connected pore space and not only the fraction of the pores affected by the diffuse layer. This approach is consistent with the original Donnan approach (Teorell, 1935; Meyer and Sievers, 1936) which has been generalized by Revil and Linde (2006). After a rapid review of the classical diffusion models used in the literature to interpret such type of data, we present the microscopic description and underlying assumptions of our tracer diffusion model. This model is tested against recent experimental data using a variety of three radio-active tracers ( $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{36}\text{Cl}^-$ , and  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ) on different samples of the Callovo-Oxfordian clay-rock in the porosity range 0.03–0.15. The models show also a consistency between the mean electrical potential existing in the pore space of the clay-rock and the electrical potential needed to explain the osmotic pressure in the COx formation.

## 2. STATE OF THE ART

The diffusion of ions through a porous material is classically based on the Fick constitutive equation. The flux of the species  $i$  through a porous material,  $\mathbf{J}_i$  (in  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) is usually described by the Fick's first law,

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla C_i, \quad (1)$$

where  $D_i$  is the effective diffusion coefficient in the medium (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) and  $C_i$  the concentration of species  $i$  in the porous medium (in  $\text{mol m}^{-3}$ ). The concentrations, usually expressed in  $\text{mol L}^{-1}$ , are expressed below in  $\text{m}^{-3}$  in the metric system.

Several models have been developed to express  $D_i$  in terms of the textural properties of the porous material (see Bourg et al., 2003; Bourg, 2004 for some phenomenological models and Melkior et al., 2007 for a short review of the literature). It is notoriously known that porosity cannot be used alone to determine the diffusion coefficient. Tortuosity is used to account for the tortuous path of the ions during their migration through the pore space and constrictivity to account for the fact that only a fraction of the porosity is used as a pathway for the diffusion of the ions. One of the most popular models to account for tortuosity was developed by Van Brakel and Heertjes (1974). It yields,

$$D_i = \phi D_i^f \frac{\delta}{\tau^2}, \quad (2)$$

where  $D_i^f$  (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the self-diffusion coefficient of species  $i$  in the bulk pore water,  $\phi$  is the total connected porosity,  $\tau$  is the tortuosity of the bulk pore space, and  $\delta$  is the constrictivity. Further in this paper, we will propose to distinguish two components in the constrictivity parameter: a geometrical constrictivity ( $\delta_g$ ) for the pore space topography and an electrostatic constrictivity ( $\delta_{el}$ ) for the electrostatic interactions between ions and charged mineral surfaces.

The continuity equation for the species  $i$ , in a porous medium, can be expressed by the Fick's second law:

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_g \frac{\partial C_i^s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i, \quad (3)$$

with  $C_i^s$  the concentration of ions  $i$  that are sorbed onto the mineral surface (in  $\text{mol kg}^{-1}$ ),  $\rho_g$  the grain density (in  $\text{kg m}^{-3}$ ), and  $t$  the time (in s). The second term of the left hand side of Eq. (3) corresponds to a source/sink term that is associated with the interactions of the solution with the surface of the minerals. Sorption of solutes in a porous medium can be represented by simple isotherms (see Limousin et al., 2007 for a recent review) or models accounting for electrical double or triple layer theory (Leroy and Revil, 2004; Leroy et al., 2007) assuming or not instantaneous and reversible adsorption. Assuming that the ratio between the sorbed concentration and solution concentration is constant with time, it is customary to introduce a distribution or partitioning coefficient defined by  $K_d^i = C_i^s / C_i$  (in  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ) (e.g., Limousin et al., 2007). Using this definition, Eq. (3) can be written as follow:

$$[\phi + (1 - \phi) \rho_g K_d^i] \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i, \quad (4)$$

where  $[\phi + (1 - \phi)\rho_g K_d^i]$  is equivalent to  $\phi R_d^i$ , where  $R_d^i$  is the well-known retardation factor. Introducing the effective sorption and the Fick's first law in Eq. (4) yields the classical diffusion equation,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\eta_i \nabla C_i), \quad (5)$$

where  $\eta_i$ , the apparent diffusivity of ion  $i$ , is defined by,

$$\eta_i = \frac{D_i}{[\phi + (1 - \phi)\rho_g K_d^i]}. \quad (6)$$

In Eq. (6),  $K_d^i$  is sometimes used as a constant. However, it is rare that sorption can be represented by “simple isotherms”, which have mostly been shown not to work at all when any kind of competition is at play (either from strong aqueous complexes, as in the case of uranium and carbonate, or from other sorbed species, given a finite sorption capacity) (Zachara et al., 2002; Steefel et al., 2003, 2005; Zhu, 2003).

Note that in this paper, we use the expression “diffusion coefficient” to describe the material properties arising in Fick's first law (which is the constitutive equation) and the term “diffusivity” to describe the material properties arising in the diffusion equation obtained by combining Fick's first and second laws. If sorption can be neglected for a given tracer, the diffusivity of this tracer is equal to the ratio between the effective diffusion coefficient and the porosity  $\eta_i = D_i/\phi$  (Revil and Leroy, 2004; Revil et al., 2005).

The previous model is however too simplistic. It does not account for the influence of the electrical diffuse layer (e.g., Appelo et al., 2008). To account for this effect, Muurinen et al. (1988) proposed the introduction of an effective porosity  $\phi_{eff}$  in the mass conservation equation. This yields:

$$\phi_{eff} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\phi_{eff} D_i}{\tau^2} \nabla C_i \right). \quad (7)$$

For anions, this effective porosity can also be modeled by using a negative value of the distribution coefficient. This very popular approach is however phenomenological in nature and  $\phi_{eff}$  is a fitting parameter that takes different values for different ions.

Bourg (2004) and Bourg et al. (2006) proposed a diffusion model in bentonite. This model divides the medium in three parallel pore networks: a macroporous one and two microporous (a two-layer and a three-layer water molecule in the clay interlayer porosity both corresponding to the so-called bound water). Due to their negative charge, this model considers that anions have no access to the two last microporous network. Each pore diffusion is described with a tortuosity  $\tau$  (considered as a geometrical parameter) and a constrictivity  $\delta$  (which take into account pore section variability, steric effect, and viscosity effect). In addition, Bourg (2004) considered the same tortuosity for the three networks. The total diffusion flux is the sum of the fluxes for each pore network.

Other authors consider the division of the connected porosity into compartments: one for the sorbed species and/or the diffuse layer and the other for the free water (Appelo et al., 2008). According to Kim et al. (1993) and Eriksen et al. (1999), these two compartments contain mobile charges. Therefore two diffusion coefficients have to be

considered: the bulk diffusion coefficient  $D_i$  and the surface diffusion coefficient  $D_i^s$  (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Introducing this surface diffusion coefficient in the constitutive equation yields,

$$\mathbf{J}_i = -[D_i + (1 - \phi)\rho_g K_d^i D_i^s] \nabla C_i. \quad (8)$$

This model was used by Muurinen (1994) to model the diffusion of cations in charged porous media. He found that  $D_i$  is generally stronger than  $D_i^s$  by at least one order of magnitude. This result is consistent with the fact that the electromigration mobility of the counterions in the Stern layer is usually smaller than the mobility of the ions in the bulk pore water by one order of magnitude (Revil et al., 1998; Revil, 1999). However, there is no reason that surface diffusion would act in parallel to the bulk diffusion. We know, from electrical conductivity models, that the electromigration of the ions follows very different paths between the bulk pore space and the surface of the pores (Bernabé and Revil, 1995; Revil et al., 1998; Revil, 1999). In addition, there is no clear picture of surface diffusion in the Stern layer. Models for the electromigration of the counterions in the Stern layer predict no migration of the counterions in this layer at zero frequency (Leroy et al., 2008; Leroy and Revil, 2008, submitted to Journal of Geophysical Research, 2008). Because of the intrinsic connection between diffusion and electromigration, this implies that the diffusion of the counterions in the Stern layer is physically not possible because it is not possible to build surfaces concentrations/activity gradients in the Stern layer. In addition, the fraction of counterions between the Stern layer and the diffuse layer is relatively independent of the salinity of the pore water for the salinity range considered in this paper (see Leroy and Revil, 2004). Recent modeling of the effect of the salinity upon the partition coefficient of the counterions between the Stern and the diffuse layers (Leroy and Revil, submitted to Journal of Geophysical Research, 2008) shows that the partition coefficient increases slightly with the salinity in agreement with the fact that the diffuse layer disappears at  $I \sim 0.2 \text{ M}$ .

The main problem with the previous approaches is that they do not take into consideration the influence of the electrical diffuse layer upon the concentrations of the ionic species in the pore space of the clay-rock (see Leroy et al., 2007). Some diffusion models, however, are partially based on the properties of the electrical double layer. Several authors have proposed to divide the pore space into three compartments (i) the Stern layer with immobile sorbed ions, (ii) the diffuse layer with mobile ions (but with concentrations determined by solving the Poisson-Boltzmann differential equation), and (iii) the bulk water of the pore which contains free ions. Sato et al. (1995) proposed for example to introduce the contribution of ion located in the diffuse double layer with an electrostatic constrictivity  $\delta_{el}$ :

$$\mathbf{J}_i = -\delta_{el} D_i \nabla C_i. \quad (9)$$

This electrostatic constrictivity is the ratio between the average concentration of ion in the diffuse layer  $C_i^d(x)$  and the concentration in the bulk water  $C_i$  (Sato et al., 1995),

$$\delta_{el} = \frac{1}{RC_i} \int_0^R C_i^d(x) dx, \quad (10)$$

where  $R$  is the mean pore radius,  $x$  is the distance normal to the surface of the pores, and  $C_i^d(x)$  is the local concentration of species  $i$  determined by solving the Poisson-Boltzmann equation at the microscale. Ochs et al. (2001) used however electrostatic constrictivity as a fitting parameter, so their approach remains limited. We will show in Section 3 that our approach yields a better expression to determine the electrostatic constrictivity, which will be based on an extension of Donnan equilibrium theory.

Molera and Eriksen (2002) use a partition coefficient  $f$  between the species located in the diffuse layer and those located in the Stern layer. This fraction is assumed to have no dependence with  $C_i$  and  $C_i^S$ . This yields another expression for the constitutive equation,

$$\mathbf{J}_i = - \left\{ D_i \left[ 1 + f \frac{(1-\phi)}{\phi} \rho_g K_d^i \right] \right\} \nabla C_i. \quad (11)$$

However, they do not provide a way to estimate this parameter from the underlying electrical double layer theory. We will show below that our model is able to determine the value of this parameter.

In all the models discussed previously, the parameters involved in the generalized Fick's law (like the electrostatic constrictivity  $\delta_{el}$  or the coefficient  $f$ ) have to be determined empirically. In the next section, we use an ionic diffusion model based on a volume-averaging approach of the Nernst-Planck equation and related to the electrical double layer theory (Revil and Linde, 2006).

### 3. A NEW MODEL

When dealing with a general strategy to upscale local constitutive equations in a charged porous medium, there are two main avenues. The former consists in simplifying the topology of the pore network by assuming a simple geometry. For example, the pore network can be assumed to be made of a set of capillaries with a known pore size distribution, a given local or macroscopic tortuosity, and possibly some connectivity described by percolation theory. In this case, it is possible to solve exactly the Poisson-Boltzmann equation for each capillary and to determine the effective properties at the scale of a representative elementary volume. This requires that this simplification of the geometry is a good assumption and that the pore size distribution is known.

A second avenue consists in performing an homogenization of the diffuse layer plus the free water at the local scale (replacing the Poisson-Boltzmann problem by the Donnan problem, Teorell, 1935; Meyer and Sievers, 1936) and upscaling the local solution at the macroscopic scale using for example a volume-averaging approach (Revil and Linde, 2006). This has the advantage of using less restrictive assumptions regarding the geometry of the porous material and discussing the effect of the microgeometry using effective parameters like the formation factor for instance. Following Revil and Linde (2006), we use this second approach below.

#### 3.1. Underlying assumptions

The Callovo-Oxfordian (COx) clay-rock (Fig. 1) is a complex material with both micropores and macropores.

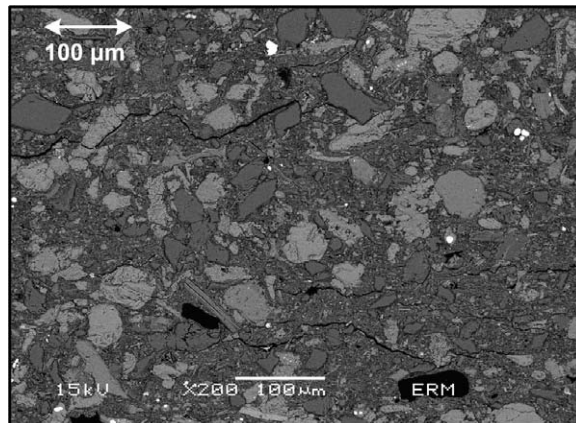


Fig. 1. Picture of a COx sample by scanning electron microscopy (credit: J.C. Robinet). The silica and carbonate grains are embedded into a clay matrix.

The distinction between these two families of pores is based on the thickness of the diffuse layer, which depends in turn of the ionic strength of the solution in equilibrium locally with the medium. We will consider below Donnan equilibrium over the full connected porosity as done classically with the Donnan model. The reason is that usually the pore size distribution is not available to apply the more sophisticated model developed recently by Leroy et al. (2007).

The COx clay-rock is considered to be a charged porous medium fully saturated by a multicomponent electrolyte with  $Q$  species. The surface of the solid phase of the clay particles is assumed to carry a net electrical charge density because of the complexation of the surface sites with the elements of the pore water and isomorphic substitution in the crystalline framework of smectite. This surface charge density is responsible for the formation of an electrical triple layer (Fig. 2) that includes the Stern layer and the diffuse layer (e.g., Hunter, 1981).

The electroneutrality of a representative elementary volume of the clay-rock is written as (Revil and Linde, 2006):

$$\bar{Q}_V + \frac{S}{V_f} Q_S = 0, \quad (12)$$

where  $\bar{Q}_V$  is the total charge of the diffuse layer per unit pore volume of the connected porosity,  $Q_S = Q_0 + Q_\beta$  is the total (fixed) surface charge density (in  $C m^{-2}$ ) on the surface of the clay particles. This charge density includes the charge density due to the active sites covering its surface  $Q_0$  and the charge density of the Stern layer  $Q_\beta$  (Fig. 2). In Eq. (12),  $S$  (in  $m^2$ ) is the surface area of the interface separating the solid and the liquid phases in a representative elementary volume of the material, and  $V_f$  is the pore volume (in  $m^3$ ) of the same representative elementary volume. The volumetric charge density  $\bar{Q}_V$  corresponds to the net amount of charge of the diffuse layer per unit pore volume (in  $C m^{-3}$ ). It is defined by:

$$\bar{Q}_V = (1 - f_Q) Q_V, \quad (13)$$

where  $f_Q$  is the fraction of charge carried by the counterions located in the Stern layer or, in other words, the partition coefficient of the countercharge between the Stern and the

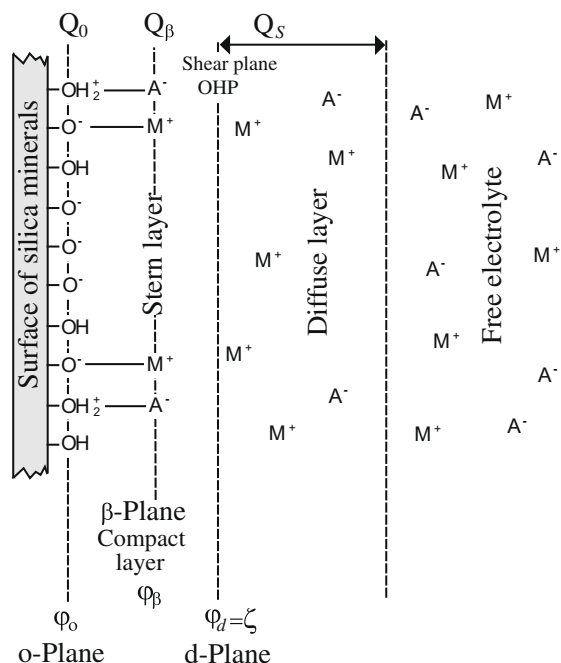


Fig. 2. Sketch of the electrical triple layer extending from the surface of the clay minerals to the center of the pore.  $M^+$  represents metal cations and  $A^-$  the anions.

diffuse layers, and  $Q_V$  represents the total charge density associated with the cation exchange capacity of the material (Revil et al., 2002)

$$Q_V = \rho_g \left( \frac{1 - \phi}{\phi} \right) CEC, \quad (14)$$

where  $\rho_g$  represents the solid grain density (in  $\text{kg m}^{-3}$ ) and the CEC is the cation exchange capacity of the medium (in  $\text{mol kg}^{-1}$ ). Using an electrical triple layer model, Leroy et al. (2007) obtained  $f_Q = 0.94 \pm 0.02$  at 25 °C for the COx clay-rock. Gonçalves et al. (2007) obtained  $f_Q \propto 0.85$  from filtration efficiency experimental data for a compacted bentonite. Leroy and Revil (submitted to Journal of Geophysical Research, 2008) obtain for smectite  $f_Q$  in the range 0.85–0.90 using a TLM model. In all cases, this means that a large fraction of the counterions are located in the Stern layer.

In thermodynamic equilibrium, the Donnan equilibrium model is based on the equality between the electrochemical potential of the ions in the pore space of the charged porous material and in a reservoir of ions in contact with the charged porous material. In terms of concentrations, the concentration of the species  $i$  in the pore space of the material,  $\bar{C}_i$ , is related to the concentration of the species  $i$  in the reservoir,  $C_i$ , by (e.g., Leroy et al., 2007)

$$\bar{C}_i = C_i \frac{\gamma_i}{\bar{\gamma}_i} \exp \left( - \frac{q_i \varphi_m}{k_B T} \right), \quad (15)$$

where  $q_i = (\pm e)z_i$  represents the charge of the ion  $i$  (in C) with  $z_i$  the charge number of the ion and  $e$  the elementary charge ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $k_B$  the Boltzmann constant ( $1.381 \times 10^{-23}$  J K $^{-1}$ ),  $T$  the absolute temperature in K,  $\gamma_i$  and  $\bar{\gamma}_i$  are the activity coefficients of ion  $i$  in a reservoir of

ions in local equilibrium with the porous material and in the pore space of the COx clay-rock, respectively, and  $\varphi_m$  is the mean electrical potential in the pore space of the medium. Leroy et al. (2007) showed that, at the ionic strength of the bulk pore water, the ratio of the activity coefficients can be neglected ( $\gamma_i/\bar{\gamma}_i \approx 1$ ).

The potential  $\varphi_m$  can be determined from the volumetric charge density  $\bar{Q}_V$  by solving numerically the following charge balance equation (see Revil and Linde, 2006; Leroy et al., 2007),

$$\bar{Q}_V = \sum_{i=1}^Q q_i C_i \exp \left( - \frac{q_i \varphi_m}{k_B T} \right). \quad (16)$$

To perform these computations, we need the macropore water composition proposed for example by the THERMOAR model (Gaucher et al., 2006) at 25 °C. Following Leroy et al. (2007), we took  $CEC = 0.18$  mol  $\text{kg}^{-1}$ ,  $\rho_g = 2700$   $\text{kg m}^{-3}$ ,  $T = 298.15$  K (25 °C), and  $f_Q = 0.94 \pm 0.02$ . With these parameters, we will show later that the mean electrical potential of the entire pore space of the COx clay-rock is typically in the range from  $-15$  to  $-40$  mV.

From Eqs. (10) and (15) and using  $\gamma_i/\bar{\gamma}_i \approx 1$ , the mean electrical potential can be also related to the electrostatic constrictivity introduced by Sato et al. (1995) (see Section 2):

$$\delta_{ei} = \frac{\bar{C}_i}{C_i} = \exp \left( - \frac{q_i \varphi_m}{k_B T} \right). \quad (17)$$

For the COx clay-rock, surface properties are dominated by the reactivity and specific surface area of smectite. Using a triple layer model, we determined the distribution coefficient  $K_d^i = C_i^s/C_i$  using the calculated surface site density of sorbed counterions in the Stern layer  $\Gamma_{X_i}^0$  (in sites  $\text{m}^{-2}$ ). The subscript “X” refers here to the surface sites resulting from isomorphous substitutions into the mineral lattice and situated on the basal planes of the smectite particles (Leroy et al., 2007). In most of experimental studies, the distribution coefficient  $K_d^i$  is obtained by batch or column experiment for each type of tracer.

The concentration of sorbed species  $C_i^s$  is given by:

$$C_i^s = \Gamma_{X_i}^0 S_{sp}, \quad (18)$$

where  $S_{sp}$  is the specific surface area (in  $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$  of mineral). Gaucher et al. (2004) proposed an average value of the specific surface for the COx:  $S_{sp} = 5 \times 10^4$   $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ . In the case of monovalent and bivalent counterions, respectively, the surface site density of sorbed counterions in the Stern layer  $\Gamma_{X_i}^0$  is determined by Leroy et al. (2007):

$$\Gamma_{X_i}^0 = \frac{\Gamma_X^0 a_i}{K_i} \exp \left( - \frac{e \varphi_\beta}{k_B T} \right), \quad (19)$$

$$\Gamma_{X_i}^0 = - \frac{e \Gamma_X^0 a_i}{2K_i Q_0} \exp \left( - \frac{2e \varphi_\beta}{k_B T} \right), \quad (20)$$

where  $\varphi_\beta$  is the electrical potential at the Stern plane and  $\Gamma_X^0$  the total surface site density of the “X” sites. Using the model of Leroy et al. (2007), we determined an average of these two parameters for the COx medium:  $\varphi_\beta = -95.3$  mV and  $\Gamma_X^0 = 9.1 \times 10^{16}$  sites  $\text{m}^{-2}$ . In Eqs. (19) and (20), the parameter  $a_i$  represents the activity of the species  $i$  in the

macropores,  $Q_0$  (in  $C\ m^{-2}$ ) is the surface charge density at the surface of the mineral, and  $K_i$  represents the speciation constant associated with the desorption of the counterion  $i$ . This model will be used to compute a prior value for  $K_d^{Na}$  of the  $^{22}Na^+$  tracer in Section 5.

### 3.2. A model for the diffusion of tracers

Revil and Linde (2006) proposed a multi-ionic diffusion model in which flux of species  $i$  is driven by the gradient of its electrochemical potential. In the present case, there is no macroscopic electrical field because of the concentration of the tracer is much smaller than the ionic strength of the pore water. In Appendix A, we show that this model yields an apparent Fick's law Leroy et al. (2006),

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla C_i, \quad (21)$$

$$D_i = \frac{\beta_i \bar{C}_i k_B T}{|q_i| C_i F}, \quad (22)$$

where  $D_i$  is the effective diffusion coefficient of the ionic species in the microporous charged medium,  $\beta_i$  is the corresponding ionic mobility in the bulk pore water (in  $m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$ ), and  $F$  is the formation factor. Note that  $D_i$  is the product of three terms: (i) the self-diffusion coefficient of the ionic tracer in the water  $D_i^f$ , which is expressed by the Nernst–Einstein relation,

$$D_i^f = \frac{\beta_i k_B T}{|q_i|}, \quad (23)$$

(ii) the formation factor  $F$  which can be related to the porosity by Archie's law  $F = \phi^{-m}$  (Archie, 1942), where  $m$  is called the cementation exponent with  $1 \leq m \leq 3$  for most of all media ( $m$  has been determined equal to  $1.95 \pm 0.04$  in the COx by Revil et al. (2005) and in the range 2-3 by Descostes et al., 2008), and (iii) the  $\bar{C}_i/C_i$  ratio, which is given by Eq. (17).

From Eqs. (17), (22), and (23), we obtain the following relationship for the diffusivity and the effective diffusion coefficient:

$$\eta_i = \frac{D_i^f}{\phi + (1 - \phi)\rho_g K_d^i} \left( \frac{1}{F} \right) \exp\left(-\frac{q_i \varphi_m}{k_B T}\right), \quad (24)$$

$$D_i = \frac{D_i^f}{F} \exp\left(-\frac{q_i \varphi_m}{k_B T}\right), \quad (25)$$

respectively. Therefore the diffusivity of an ionic tracer depends only upon three key-parameters:  $K_d^i$ ,  $F$ , and  $\varphi_m$ . The formation factor can be obtained by a variety of methods like the measurement of the electrical conductivity of the porous material at different salinities of the brine to separate the contribution from the brine conductivity from the surface conductivity contribution (note that  $F$  is NOT the ratio of the brine conductivity to the effective conductivity of the rock as found in a number of papers). The formation factor can also be obtained by steady-state HTO (tritiated water) diffusion experiments. HTO is considered to be a non-reactive species with the mineral/water interface. Therefore the model of Revil (1999) yields  $F = D_{HTO}^f/D_{HTO}$  where  $D_{HTO}^f$  is the value of self-diffusion coefficient of HTO in water and  $D_{HTO}$  represents the value of the effective diffusion coefficient of HTO through the porous material.

## 4. NUMERICAL SIMULATIONS AND SENSITIVITY ANALYSIS

The previous system of equations was solved by a PDE solver based on the finite-element method (the Earth Science module of COMSOL Multiphysics™ 3.4). We have checked the accuracy of the solver by comparing the results with known analytical solutions (e.g., Crank, 1970). The problem can therefore be solved in 1D, 2D, or 3D accounting for the heterogeneity in the distribution of the material properties (e.g., the formation factor) or the physicochemical parameters associated with the clay content and the clay mineralogy.

We consider below only the 1D problem of a tracer through-diffusion experiment. The through-diffusion technique is a classical laboratory method to determine the diffusion properties of consolidated clay material (e.g., Melkior et al., 2004). A small cylinder of the medium is placed between two reservoirs filled with water in chemical equilibrium with this medium. In order to study diffusion properties of a considered ionic species  $i$ , a trace concentration of a radio-active isotope is placed in the upstream reservoir. As the tracer concentration is very low, there is no real concentration gradient in the medium and therefore no electroosmotic flow and no macroscopic electrical field. Tracer concentrations in each reservoir are kept as constant as possible: trace concentration in the upstream reservoir and zero in the downstream reservoir. In general, diffusion properties of a medium are determined by tracer influx in the downstream reservoir (Melkior, 1999; Melkior et al., 2004). We use constant boundary conditions:  $C_T = 10^{-14}\ mol\ m^{-3}$  (trace level) in the upstream reservoir and  $C_T = 0\ mol\ m^{-3}$  in the downstream reservoir (Fig. 3). We note  $L$  (in m) the length of the core sample, which is divided into 120 elements.

We compute the evolution of the normalized ionic fluxes  $\mathbf{J}_N$  (integrated over the surface area of the end-face of the core sample) in the downstream reservoir as a function of time. The flux of the ionic tracer in the downstream reservoir is normalized by the tracer concentration in the upstream reservoir and by the length  $L$  of the core sample. Thus the normalized flux  $\mathbf{J}_N$  is expressed in  $m^2\ s^{-1}$ . Time

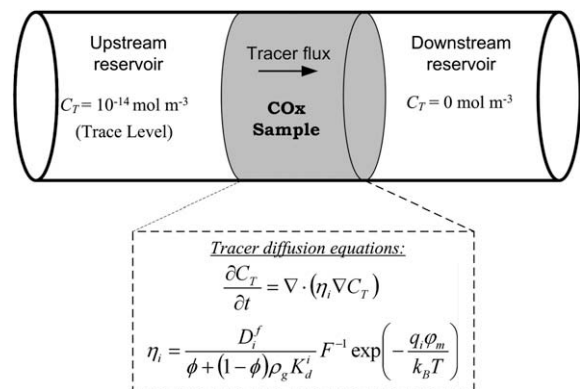


Fig. 3. Implementation sketch of our model for tracer diffusion simulation. The subscripts  $i$  and  $T$  refer for the considered ionic species and the used tracer isotope.



axis is expressed in days for convenience (the computations are all performed in SI units).

We discuss now the sensitivity of the model to its parameters described in Section 3. This synthetic case was implemented with the properties of the COx and the pore water chemistry obtained by Leroy et al. (2007). The porosity  $\phi = 0.164$  yields  $F = \phi^{-1.95} = 34.0$ . The density  $\rho_g = 2700 \text{ kg m}^{-3}$ , the CEC =  $0.18 \text{ mol kg}^{-1}$ , and the partition coefficient  $f_Q = 0.94$  yield  $\varphi_m = -14.9 \text{ mV}$  using Eqs. (13)–(16). If the partition coefficient  $f_Q$  takes the values 0.92 and 0.96,  $\varphi_m$  is equal to  $-18$  and  $-11 \text{ mV}$ , respectively. We consider a radio-active metal cation tracer  $M^+$  with a total concentration (tracer and stable isotope) in the medium  $C_{M^+} = 31.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , the mobility  $\beta_{M^+} = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  and the following distribution coefficient  $K_d^{M^+} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Fig. 4 shows the sensitivity of the model to these four important parameters.

By definition (see Section 3), the formation factor  $F$  and the electrical mean potential  $\varphi_m$  (which depends on  $f_Q$ ) influence the effective diffusion coefficient, while the distribution coefficient  $K_d$  affects only the apparent diffusion coefficient. Fig. 4a–d show the sensitivity of the model to  $F$ ,  $\varphi_m$ ,  $f_Q$ , and  $K_d$ , respectively. The model is very sensitive to these parameters. The lower the formation factor  $F$  is, the higher the diffusion flux. The parameters  $\varphi_m$  and  $f_Q$  are related to each other. For a cation, the lower the mean electrical potential  $\varphi_m$  is, the higher the normalized flux is.

## 5. COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA

### 5.1. Laboratory experiments

The model presented in Section 4 is compared to tracer through-diffusion experiments in Callovo-Oxfordian clay-rock samples. We consider the following tracers (i)  $^{22}\text{Na}^+$  (data from Melkior et al., 2007), (ii)  $^{36}\text{Cl}^-$ , and (iii)  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  (data from Bazer-Bachi et al., 2007). The core samples used by these authors have been extracted from different locations in the COx formation. The properties of the core samples are summarized in Table 1. The samples from K100 in Bazer-Bachi et al. (2007) corresponds to a end-member of the overall formation in term of clay content and porosity (see Table 1).

Through-diffusion experiments were performed in two different core samples for  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ . This could explain the small differences in porosities and formation factors for the two experiments. Experiments were run with a synthetic water of a composition in chemical equilibrium with the initial medium (see Table 2). Samples were put in contact with this synthetic water for several weeks to reach equilibrium. Diffusion results are presented as normalized ionic out-flux  $J_N$  measured in the downstream reservoir versus time. This allows the comparison between results for different values of the thickness and the diameter of the samples.

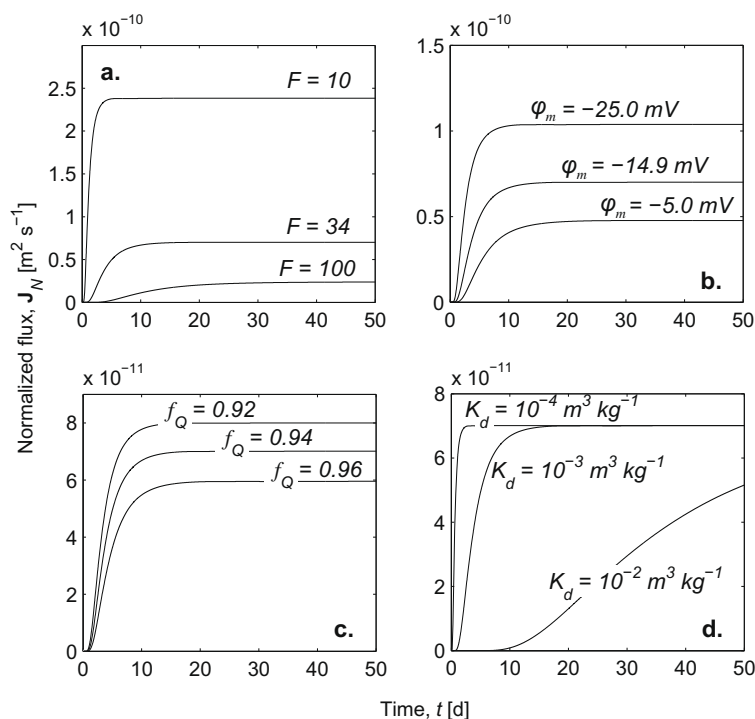


Fig. 4. Model sensitivity of four important parameters on the normalized diffusion flux  $J_N$  expressed as a function of time (in days, d): (a) influence of the formation factor  $F$ , (b) influence of the mean electrical potential  $\varphi_m$  in the microporosity (c) Influence of the partition coefficient  $f_Q$  of the countercharge between the Stern and the diffuse layers, and (d) Influence of the distribution coefficient  $K_d$ . Note that in the steady-state regime, the normalized flux is independent of the value of  $K_d$ . The value of  $K_d$  influences the characteristic time of the transient period but not the steady state value of the flux.

Table 1  
Physical and chemical characteristics of the through-diffusion samples.

	HTM102 (-464 m)	EST205- K100
Porosity, $\phi$	0.15	0.030– 0.037 <sup>a</sup>
Grain density, $\rho_g$ (kg m <sup>-3</sup> )	2670	2700 <sup>b</sup>
Cation exchange capacity CEC (meq g <sup>-1</sup> )	0.18 ± 0.04 <sup>c</sup>	0.11 ± 0.03 <sup>d</sup>
Temperature, $T$ (K)	296 (23 °C)	294 (21 °C)
Depth (m)	464	424
Lithofacies	C2b2	C2d

<sup>a</sup> HTO apparent porosity for tracer <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup>/<sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> disk, respectively.

<sup>b</sup> Leroy et al. (2007).

<sup>c</sup> Gaucher et al. (2004) and Leroy et al. (2007).

<sup>d</sup> ANDRA (2005).

Table 2  
Ionic compositions of the synthetic ground water.

	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	
	Melkior et al., 2007	Bazer-Bachi et al., 2007 <sup>a</sup>
Na <sup>+</sup>	3.44 × 10 <sup>-2</sup>	4.17 × 10 <sup>-2</sup>
K <sup>+</sup>	1.34 × 10 <sup>-4</sup>	5.40 × 10 <sup>-3</sup>
Ca <sup>2+</sup>	2.87 × 10 <sup>-3</sup>	9.74 × 10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup>	5.26 × 10 <sup>-3</sup>	7.68 × 10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	5.00 × 10 <sup>-2</sup>	7.19 × 10 <sup>-2</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.00 × 10 <sup>-5</sup>	4.40 × 10 <sup>-3</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	6.20 × 10 <sup>-4</sup>	1.44 × 10 <sup>-3</sup>
I <sup>b</sup>	5.70 × 10 <sup>-2</sup>	1.03 × 10 <sup>-1</sup>
pH	8.0	7.3

<sup>a</sup> From Jacquot (2002).

<sup>b</sup> Ionic strength.

In order to compare the model with the experimental data, we first determine prior values for the three key-parameters (the formation factor, the mean electrical potential of the pore space, and the sorption coefficients). For each sample, HTO diffusion data are used to determine the prior value of the formation factor using  $F = D_{HTO}^f/D_{HTO}$ . Results are given in Table 3. Then, from the synthetic porewater composition and the model described in Section 3.1, we determine the a priori, value of

Table 3  
Computed a priori parameters for tracer diffusion simulation.

	Tracer	Porosity, $\phi$	Formation factor, $F$	Electrical mean potential, $\phi_m$ (V)	Distribution coefficient, $K_d$ (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )
HTM102 (-464 m)	<sup>22</sup> Na <sup>+</sup>	0.150	89.6	-23.2 × 10 <sup>-3</sup>	0.41 × 10 <sup>-3a</sup>
EST205-K100	<sup>36</sup> Cl <sup>-</sup>	0.030 <sup>b</sup>	772.3	-32.1 × 10 <sup>-3</sup>	0
	<sup>35</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.037 <sup>b</sup>	717.1	-29.1 × 10 <sup>-3</sup>	0 <sup>c</sup> 0.018 × 10 <sup>-3d</sup>

<sup>a</sup> Measured by batch experiment by Melkior et al. (2007).

<sup>b</sup> Apparent porosity from HTO diffusion.

<sup>c</sup> Result from batch experiment by Bazer-Bachi et al. (2007).

<sup>d</sup> Measured by column experiment by Bazer-Bachi et al. (2007).

the mean electrical potential  $\phi_m$  (see Eqs. (13)–(16)). They are given in Table 3 using the value  $f_Q = 0.94$  discussed above. We use the distribution coefficients  $K_d^i$  given by Melkior et al. (2007) for his sample. This distribution coefficient has been determined by batch test experiments. The prior values of the distribution coefficient of cations (counterions) can also be obtained from Eqs. (18)–(20). Therefore, we will compare this result for <sup>22</sup>Na<sup>+</sup> in the sample HTM102 (-464 m deep) to the  $K_d$  value obtained by batch experiment from Melkior et al. (2007).

For each data set, we fit the data with the Simplex algorithm (Caceci and Cacheris, 1984) to obtain the posterior values of the key-parameters  $F$ ,  $\phi_m$ , and  $K_d^i$ . The forward problem, solved by COMSOL Multiphysics<sup>TM</sup> 3.4, is coupled to an optimization routine written in a MatLab<sup>®</sup> routine (Fig. 5). Our algorithm looks for the minimum of a cost function  $G$  define by,

$$\text{Min}G \equiv \sum_{i=1}^N \left| \frac{\mathbf{J}_{NExp}^i - \mathbf{J}_{NModel}^i}{\mathbf{J}_{NModel}^i} \right| + \frac{2}{3}R, \quad (26)$$

$$R \equiv \left| \frac{F^{opt} - F^{ap}}{F^{ap}} \right| + \left| \frac{\phi_m^{opt} - \phi_m^{ap}}{\phi_m^{ap}} \right| + \left| \frac{K_d^{opt} - K_d^{ap}}{K_d^{ap}} \right|, \quad (27)$$

where  $N$  is the number of the experimental data  $i$ , and  $R$  a regularization term (see Tikhonov, 1963). The superscripts “opt” and “ap” mean optimized and prior parameters, respectively. Fig. 6 shows that the cost function  $G$  has a unique minimum.

Fig. 7 presents fitted formation factors of the investigated samples versus the porosity. We also plotted  $F$  from bibliographic data on the Callovo-Oxfordian and Archie’s law  $F = \phi^{-m}$  (for  $m = 1.95$  and  $m = 3$ ) on this figure to show the consistency of the fitted values. We note that  $m = 3$  correspond to the proposed value of Mendelson and Cohen (1982) for platey disks (like montmorillonite). Note that these formation factors results also from different evaluations: Revil et al. (2005) obtained their formation factors (Fig. 7a) from electrical conductivity measurement at different salinities while the values proposed by Descostes et al. (2008) are based on HTO diffusion data (Fig. 7b).

Fig. 8 shows the fitted mean electrical potential versus porosity compared to the model of Revil and Linde (2006) described in Eqs. (13)–(16), using the porewater chemistry given by the bibliography (Table 2).

The apparent distribution coefficient  $K_d^{Na^+}$  studied by Melkior et al. (2007) can be calculated following our ap-

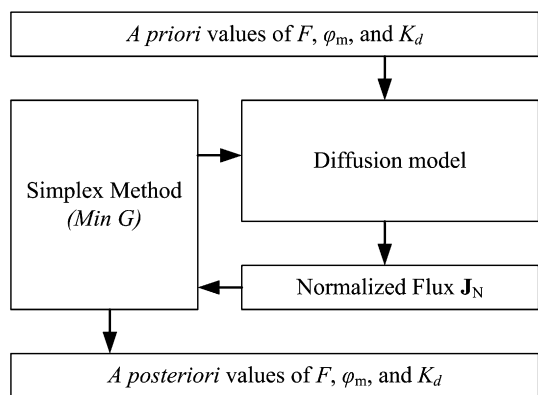


Fig. 5. Optimization algorithm for model parameters determination from experimental normalized flux. The COMSOL Multiphysics™ program provides the normalized diffusion flux data and the Simplex algorithm minimize a cost function  $G$  to fit these data, and then determine the best value of the formation factor, the mean electrical potential in the microporosity, and the partition coefficient for sorption.

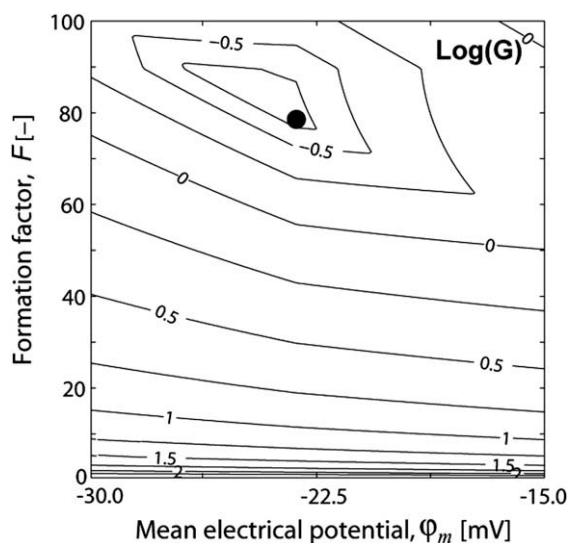


Fig. 6. Shape of the logarithm of the cost function with a regularization term for the optimization of the  $^{22}\text{Na}^+$  diffusion experiment (HTM102–464 m). The cost function  $G$  has a unique minimum corresponding to the position of the filled circle.

proach based on the triple layer model (using Eqs. (18)–(20)) and used as an a priori parameter. This computation used COx parameters:  $\varphi_\beta = -95.3 \times 10^{-3}$  V,  $\Gamma_X^0 = 9.1 \times 10^{16}$  sites  $\text{m}^{-2}$  (from Leroy et al., 2007), and  $S_{sp} = 5 \times 10^4$   $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$  (from Gaucher et al., 2004). Leroy et al. (2007) have also determined  $K_{Na} = 0.80 \pm 0.05$ , which is consistent with the value proposed by Avena and De Pauli (1998) ( $K_{Na} = 0.77$ ). Using the pore water composition proposed by Melkior et al. (2007) ( $C_{Na^+} = 3.44 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), Eq. (19) yields the surface site density of counterions in the Stern layer equal to  $\Gamma_{XNa}^0 = 1.72 \times 10^{17}$  sites  $\text{m}^{-2}$ .

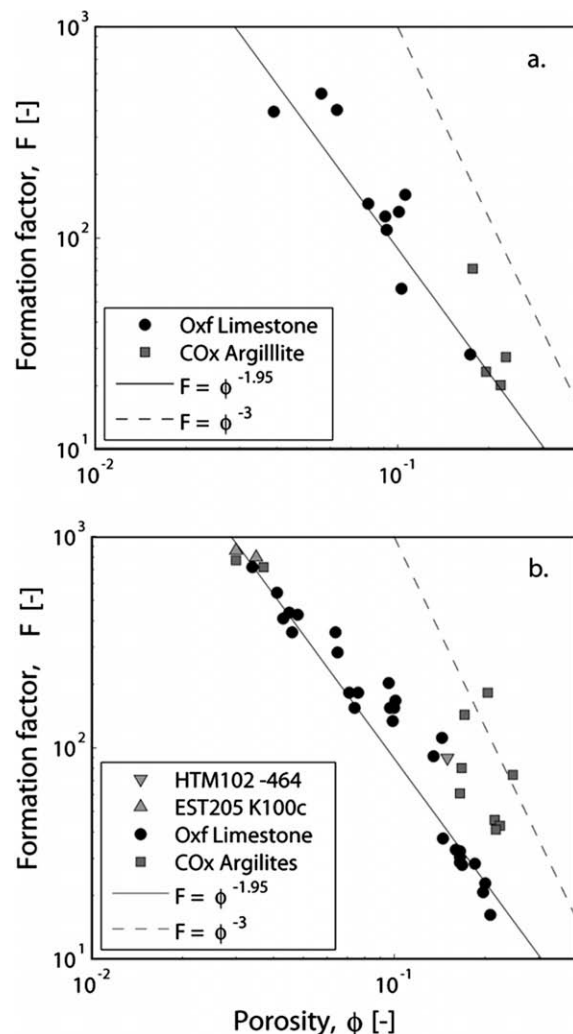


Fig. 7. Formation factor versus porosity in the COx argillite. The formation factor data have been obtained: (a) by electrical measurement for Revil et al. (2005), (b) by the ratio  $F = D_{HTO}^f/D_{HTO}$  for Descostes et al. (2008), and by fit for HTM102-464 and EST205-K100 in the present study (a posteriori value). Archie's law for  $m = 1.95$  and  $m = 3$  have been proposed by Revil et al. (2005) and Descostes et al. (2008), respectively, (Oxf stands for Oxfordian).

### 5.1.1. Diffusion of $^{22}\text{Na}^+$

We ran an optimization procedure for the  $^{22}\text{Na}^+$  tracer diffusion data for sample HTM102 (464 m deep) (Melkior et al., 2007). The value of the distribution coefficient they found by a batch experiment is equal to  $0.41 \times 10^{-3}$   $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ . Using the TLM model of Leroy et al. (2007), we determine a prior value of  $K_d = 0.414 \times 10^{-3}$   $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  which corresponds to an excellent agreement between the TLM model and the experimental value by a batch experiment. Prior values for the formation factor and the mean electrical potential are  $F = 89.6$  and  $\varphi_m = -23.2$  mV, respectively.

The fitted normalized flux curve and experimental data are presented in Fig. 9. The best fit yields the following posterior values:  $F = 82.6$ ,  $\varphi_m = -23.8$  mV, and  $K_d = 0.704 \times 10^{-3}$   $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  (the correlation coefficient is

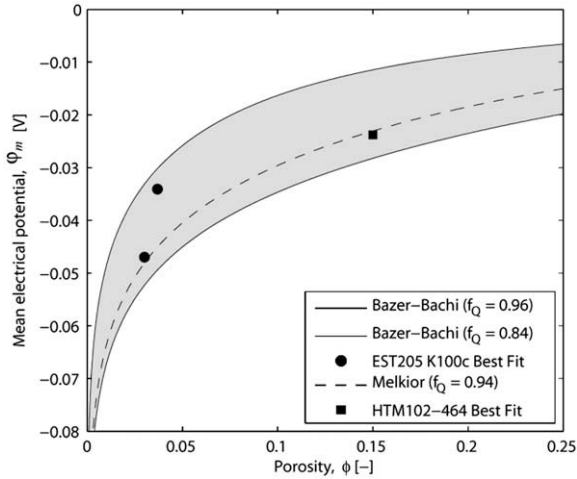


Fig. 8. Fitted mean electrical potential for the three samples and model prediction versus porosity. The mean electrical potentials are determined from the water chemistry used by Bazer-Bachi et al. (2007) for the diffusion experiments (solids lines), and by Melkior et al. (2007) (dashed line). The gray envelop corresponds to two values of the Stern fraction of counterion: the maximum value proposed by Leroy et al. (2007) ( $f_Q = 0.96$ ), and the lower calculated value resulting from the osmotic pressure data ( $f_Q = 0.84$ ). The filled circles and square represent the best fit from the experimental data of Bazer-Bachi et al. (2007) and Melkior et al. (2007), respectively.

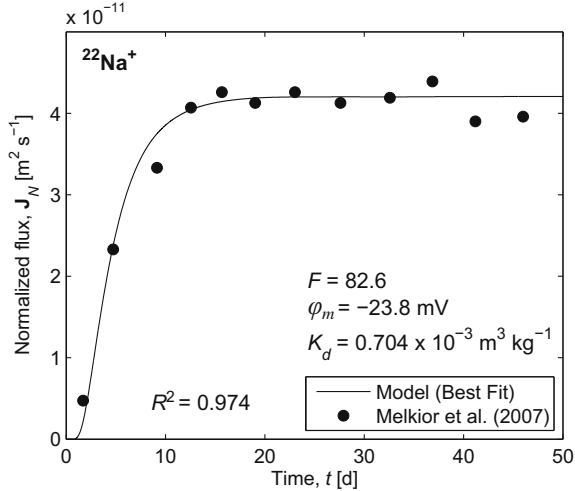


Fig. 9. Simulation of a  $^{22}\text{Na}^+$  tracer diffusion in the COx (HTM102 -464 m deep).

$R^2 = 97.4\%$ ). The fitted and the computed formation factor  $F$  are very close ( $RE = 7.9\%$ ). The mean electrical potential fitted corresponds pretty well to the computed one ( $RE = 2.6\%$ ). The distribution coefficient presents a difference ( $RE = 41.8\%$ ). This difference between fitted and computed parameters can easily be explained by the uncertainties both on the experimental data, on the porosity, and on the value of  $F$  resulting from HTO diffusion data.

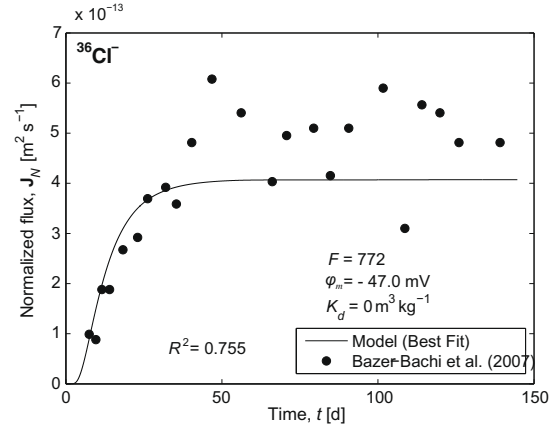


Fig. 10. Simulation of a  $^{36}\text{Cl}^-$  tracer diffusion in the COx (EST205-K100).

### 5.1.2. Diffusion of $^{36}\text{Cl}^-$

We ran the simulation for  $^{36}\text{Cl}^-$  tracer diffusion in the EST205-K100. Fig. 10 shows the confrontation between the fitted normalized diffusion flux following our model and experimental data from Bazer-Bachi et al. (2007). The chloride  $^{36}\text{Cl}^-$  is a non-sorbed tracer, so we consider  $K_d = 0 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . The other a priori value are  $F = 772.3$  and  $\phi_m = -32.1 \text{ mV}$ .

The minimization of the cost function  $G$  yields the following a posteriori values of the model parameters:  $F = 772.3$  and  $\phi_m = -47.0 \text{ mV}$  ( $R^2 = 75.5\%$ ). Computed and fitted formation factor  $F$  are equal but the a posteriori value of mean electrical potential  $\phi_m$  presents a difference with the a priori value ( $RE = 46.9\%$ ).

### 5.1.3. Diffusion of $^{35}\text{SO}_4^{2-}$

We have also simulated the  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  diffusion data through a clay-rock sample from the EST205-K100 core (Bazer-Bachi et al., 2007). Concerning the sulfate tracer, we took into account ion pairing. Indeed, sulfate speciation reactions have quite high reaction coefficient and the complexes resulting from these reactions have diffusion coefficient on the same order of magnitude than  $\text{SO}_4^{2-}$  (see Table 4). Some of the sulfate species are uncharged ( $\text{CaSO}_4^0$  and  $\text{MgSO}_4^0$ ). This means that their diffusion coefficient depends only on the formation factor  $F$  and not on the electrostatic tortuosity  $\delta_{el}$ . Bazer-Bachi et al. (2007) used radio-active measurement (normalized flux in  $[(\text{Bq m}^{-2} \text{ d}^{-1})/(\text{Bq m}^{-3})]$ ) in the downstream reservoir, which means that every radio-active  $^{35}\text{SO}_4$  species were measured (not only  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ). Thus the measured flux of  $^{35}\text{SO}_4$  is the sum of all the  $^{35}\text{SO}_4$  species flux:  $\mathbf{J}_{\text{SO}_4} = \sum p_j \mathbf{J}_j$ , where  $p_j$  is the concentration fraction of the considered  $\text{SO}_4$  species. We used the software PHREEQC (version 2) developed by Parkhurst and Appelo (1999) to compute the speciation using the Bazer-Bachi et al. (2007) water composition. Table 5 summarizes the major species concentrations. The tracer diffusion model is then modified to compute the following  $\text{SO}_4$  total flux:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\text{SO}_4} = & p_{\text{SO}_4^{2-}} \mathbf{J}_{\text{SO}_4^{2-}} + p_{\text{NaSO}_4^-} \mathbf{J}_{\text{NaSO}_4^-} + p_{\text{KSO}_4^-} \mathbf{J}_{\text{KSO}_4^-} \\ & + p_{\text{CaSO}_4^0} \mathbf{J}_{\text{CaSO}_4^0} + p_{\text{MgSO}_4^0} \mathbf{J}_{\text{MgSO}_4^0}. \end{aligned} \quad (28)$$

Table 4  
Reactions and constants for the speciation of sulfate (at 25 °C).

Chemical reaction	Speciation constant <sup>a</sup>	Diffusion coefficient (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
Ca <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	K <sub>Ca</sub> = 2.3	D <sub>CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup></sub> <sup>f</sup> = 5.06 × 10 <sup>-10</sup>
Mg <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	K <sub>Mg</sub> = 2.34	D <sub>MgSO<sub>4</sub><sup>0</sup></sub> <sup>f</sup> = 4.78 × 10 <sup>-10</sup>
K <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>K</sub> = 0.85	D <sub>KSO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> <sup>f</sup> = 7.16 × 10 <sup>-10</sup>
Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>Na</sub> = 0.7	D <sub>NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> <sup>f</sup> = 6.18 × 10 <sup>-10</sup>

<sup>a</sup> Value proposed by the PhreeqC2 manual by Parkhurst and Appelo (1999).

Table 5  
Major species of the Bazer-Bachi et al. (2007) solution calculated from Table 2 and PHREEQC2.

Major ionic species	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	Species fraction of [SO <sub>4</sub> <sup>tot</sup> ] <sup>a</sup>
Na <sup>+</sup>	4.19 × 10 <sup>-2</sup>	
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8.91 × 10 <sup>-5</sup>	0.04
K <sup>+</sup>	5.42 × 10 <sup>-2</sup>	
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.50 × 10 <sup>-4</sup>	0.07
Ca <sup>2+</sup>	9.38 × 10 <sup>-3</sup>	
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.85 × 10 <sup>-4</sup>	0.14
Mg <sup>2+</sup>	7.28 × 10 <sup>-3</sup>	
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.54 × 10 <sup>-4</sup>	0.13
Cl <sup>-</sup>	7.24 × 10 <sup>-2</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.23 × 10 <sup>-3</sup>	0.61
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.79 × 10 <sup>-4</sup>	

$$^a P_i = \frac{C_i}{\sum [SO_4]}$$

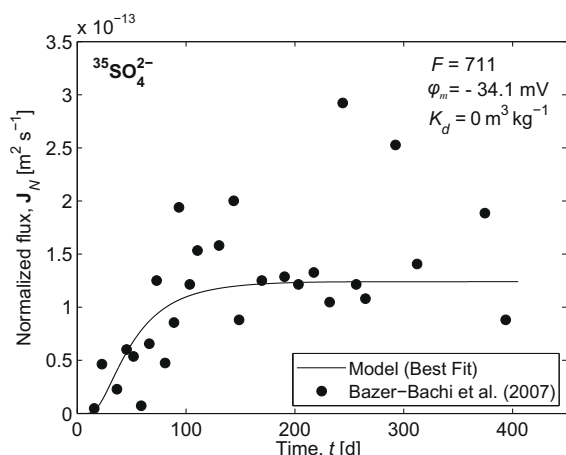


Fig. 11. Simulation of a <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tracer diffusion in the COx (EST205-K100).

Bazer-Bachi et al. (2007) performed two different tests on COx argillites to determine the SO<sub>4</sub> sorption: a column test led to  $K_d = 1.80 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , but the batch experiment did not show sorption. The prior values of formation factor and mean electrical potential are  $F = 717.1$ ,  $\varphi_m = -29.1 \text{ mV}$ , and  $K_d = 0 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , respectively.

The minimization of the cost function  $G$  yields the following posterior values:  $F = 711$  and  $\varphi_m = -34.1 \text{ mV}$

( $R^2 = 46.7\%$ ) in good agreement with the experimental value given above (Fig. 11). The strong dispersion of the experimental data yields a low  $R^2$  fit value. However, the fitted and computed formation factors  $F$  are very close to each other ( $RE = 0.8\%$ ). The fitted mean electrical potential  $\varphi_m$  present a bigger difference ( $RE = 14.7\%$ ). The difference between the two fitted  $\varphi_m$  can be explained by the model sensitivity and experimental uncertainty.

## 6. FIELD DATA

In a recent study, Descostes et al. (2008) determined the diffusion coefficients of several anions (Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and SeO<sub>3</sub><sup>-</sup>) in a set of the Callovo-Oxfordian clay-rock samples formation and in the Oxfordian limestones, which is the formation lying just above the COx formation in the Paris Basin. From the top of the Oxfordian formation to 399 m deep, the formation is composed of several calcareous facies (called C3b, L1a, L1b, L2a, L2b, and L2c) with 80–95% of carbonates (ANDRA, 2005). Between 399 and 417 m deep, the Oxfordian formation presents important vertical mineralogical variations (facies C3a). The carbonate fraction decreases roughly from 80% (at a depth of 399 m) to less than 40% (at a depth of 417 m) while the clay fraction increases from 15% to 45% (illite, mica, and interstratified illite/smectite). The remaining mineral corresponds mainly to silica. The upper part of the COx formation (facies C2d, 417–437 m deep) presents important spatial variations in the mineralogy. These variations are in the same order of magnitude than in C3a. Below 437 m, the COx becomes more homogeneous with a fraction of 40–50% of clay minerals, 20–35% of carbonates, and 25–35% of silica (facies C2b1, C2b2, and C2c) (ANDRA, 2005).

The measurements of the diffusion coefficients were performed with the through-diffusion technique using a collection of core samples from 166 m to 477 m below the ground surface. For each sample for which the anionic diffusion was made, except for SeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, the HTO diffusion coefficient was also measured. We did not consider the I<sup>-</sup> tracer diffusion experiments because the iodine is not present in the natural COx clay-rock. Concerning sulfate, we considered the speciation model of ion pairing discussed above (Section 5.1.3., and Tables 4 and 5) for the  $\varphi_m$  calculation. We used first the HTO diffusion coefficients to determine the values of the formation factor using  $F = D_{HTO}^f / D_{HTO}$  (see Fig. 7b). Then, using Eq. (25), we determined the mean electrical potential  $\varphi_m$  from  $F$  and  $D_i$  (in the range  $(0.2–96) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ):

$$\varphi_m = -\frac{k_B T}{q_i} \log \left( \frac{D_i F}{D_i^f} \right). \quad (29)$$

Fig. 12 shows the values of  $F$  and  $\varphi_m$  as a function of depth. The calculated formation factor in the upper part of the Oxfordian limestone formation (from 177 to 360 m deep) is quite low. It becomes more important and reach  $10^3$  between 400 and 425 m just above the Callovo-Oxfordian argillites. The C3a layer has been particularly studied by Descostes et al. (2008) with six samples between 399 and 417 m deep. In the middle of the COx formation,  $F$  is

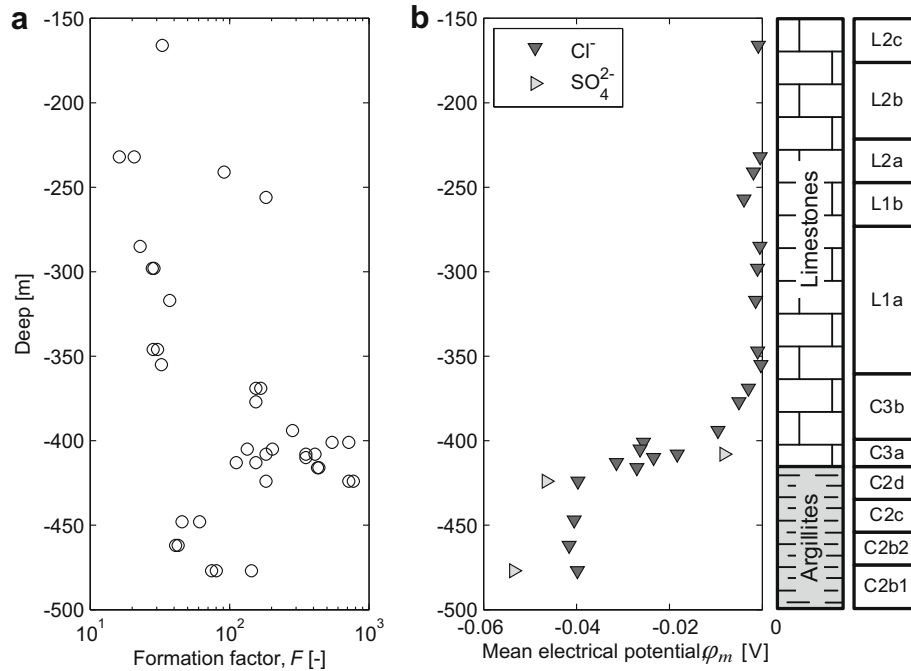


Fig. 12. Computation of  $F$  (a) and  $\varphi_m$  (b) in the Paris basin as a function of depth using the experimental data from Descostes et al. (2008). Samples were collected in the well EST-205. This borehole crosses the formation of Oxfordian limestones (160–417 m below ground level) and the Callovo-Oxfordian clay-rock (417–550 m).

comprised between 40 and 140, which is consistent with the electrical conductivity measurements presented by Revil et al. (2005) and performed at different salinities with NaCl brines.

The values of  $\varphi_m$  are very low in the Oxfordian limestone formation. In this formation, we have,

$$\lim_{\varphi_m \rightarrow 0} D_i / D_i^f = 1/F, \quad (30)$$

which means that the electrostatic constrictivity  $\delta_{el}$  is equal to one. The C3a layer (399–417 m deep) presents more important values of the mean potential in the microporosity  $\varphi_m$ . The values of  $\varphi_m$  are in the range between  $-40$  and  $-20$  mV.

In the COx formation, the mean electrical potential that is calculated falls between  $-54$  and  $-39$  mV. Considering the experimental uncertainties and the local variation of parameters ( $\phi$ , CEC) between two samples, the computed  $\varphi_m$  are quite consistent with the average of computed electrical potential:  $-43.5$  mV in the COx. This electrical potential value appears to be stronger than the model predictions by Eqs. (13)–(16).

Our tracer diffusion model is directly related to the generalized transport model in microporous media described by Revil and Linde (2006). That implies that parameters like the electrical formation factor  $F$  and the mean electrical potential in the diffuse layer  $\varphi_m$ , can be applied to determine some other rock properties. The osmotic pressure is one of them. Therefore, in order to test further the range of computed  $\varphi_m$  values, we decided to compute the value of the osmotic pressure in the COx from the diffusion test data. Revil and Linde (2006) proposed the following relationship between the mean electrical potential  $\varphi_m$  and the osmotic pressures  $\pi_m$ :

$$\pi_m = k_B T \sum_{i=1}^Q C_i \left[ \exp \left( -\frac{q_i \varphi_m}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (31)$$

where  $Q$  is the number of species that are present in the pore water solution. The osmotic efficiency is defined by,

$$\varepsilon \equiv \left( \frac{\partial p}{\partial \pi_m} \right)_{u=0}, \quad (32)$$

and  $\varepsilon \leq 1$  ( $\varepsilon = 1$  for a perfect membrane). Therefore in an undrained system (the Darcy velocity  $\mathbf{u}$  is zero), the fluid pressure is equal to  $p = p_H + \varepsilon \pi_m$ . Therefore the excess fluid pressure is equal to,

$$\delta p \equiv p - p_H = \varepsilon \pi_m. \quad (33)$$

where the hydrostatic fluid pressure is taken in the underlying Dogger limestones formation.

Considering the pore water presented in Descostes et al. (2008), it becomes possible to determine  $\pi_m$  in the COx at several depths from the previously determined values of  $\varphi_m$  (using Eq. (29)). The values of the osmotic pressure are shown on Fig. 13. The predicted values can be compared to the measured fluid overpressure (above the hydrostatic level) in the Callovo-Oxfordian argillites layer (see Gueutin et al., 2007). The measured excess hydraulic heads are in the range 20–60 m (0.2–0.6 MPa). Comparison between measured overpressure and computed osmotic pressure  $\pi_m$  in the medium are displayed on Fig. 13. The computed values of  $\varphi_m$  from  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  diffusion tests (Descostes et al., 2008) are used to determine the osmotic pressure in the COx Formation. Using Eq. (33) and the measured overpressures, this yields a value for the osmotic efficiency  $\varepsilon \approx 0.4$ .

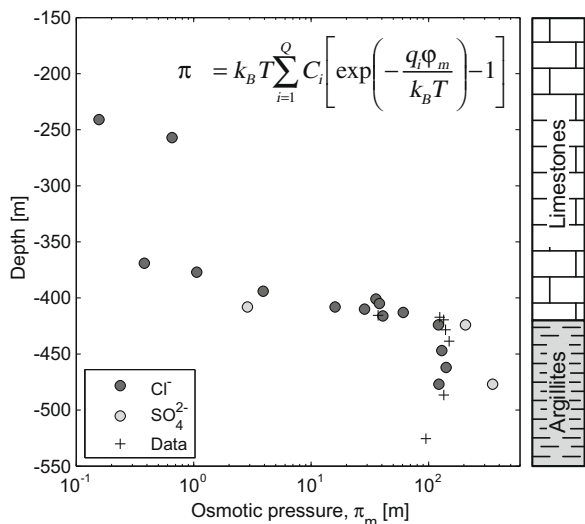


Fig. 13. Comparison between the osmotic head  $\pi_m$  in the Oxfordian Limestones and Callovo-Oxfordian argillites and the measurements of the excess pore fluid pressure head (above hydrostatic) with  $\varepsilon = 0.40$  (Eq. (33)). The values of  $\pi_m$  have been determined from the values of  $\phi_m$  (Fig. 13) and synthetic pore water described in Descostes et al. (2008). The overpressure data (+) (here expressed in hydraulic head above hydrostatic) come from ANDRA (Gueutin et al., 2007).

Can the previous value of the osmotic coefficient value be determined independently? The response is yes. Indeed, Revil and Leroy (2004) and Revil et al. (2005) developed a model for the osmotic coefficient that is given by,

$$\varepsilon = 1 - (1 + R^2)^{1/2} + R(2 T_{(+)} - 1), \quad (34)$$

where  $T_{(+)}$  is the macroscopic Hittorf number of the cations through the clay-rock and  $R$  is an adimensional number defined by  $R = \bar{Q}_V / (2eC_f)$  for a binary symmetric electrolyte. Eq. (34) was tested successfully against experiment data by Revil and Leroy (2004). Determining the value of  $\bar{Q}_V$  from Eqs. (13) and (14) and using  $f_Q = 0.84$ , yields  $T_{(+)} = 0.9$  and  $R = 1.77$ . In turn, plugging these values into Eq. (34) yields  $\varepsilon = 0.40$ . This value agrees with the value determined above from the excess head pressure recorded in the borehole (Fig. 13). Taking into account all the uncertainties yields  $\varepsilon$  comprised between 0.20 and 0.40. These values correspond to  $f_Q$  in the range 0.84 to 0.90. This upper value of  $f_Q$  is close to the one proposed by Leroy et al. (2007) and the lower value corresponds to Gonçalvès et al. (2007) value for a bentonite.

How the osmotic pressure is responsible for an observed overpressure? The osmotic swelling pressure is responsible for the swelling of the walls of the borehole drilled through the COx formation. The good agreement between the trend of the computed osmotic swelling pressure and that of the fluid overpressure measured in boreholes could be interpreted as the result of a related swelling of the clay-rock. This swelling yields a constriction of the walls of the well and thus a reduction of the volume of the chamber where the pressure probe is measuring the pressure.

## 7. CONCLUSION

The model developed by Revil and Linde (2006) is used to compute the diffusion of tracers ( $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ) through the Callovo-Oxfordian clay-rock using a generalized Donnan equilibrium model and the formation factor. This model is able to explain tracer diffusion experiments performed by different authors in the COx formation and to determine the profile of these parameters in the formations. In addition, the mean electrical potential allows the determination of the osmotic pressure in the medium. The next step will be to connect this diffusion model to geophysical measurements of complex resistivity such as modeled recently by Leroy et al. (2008) to evaluate the properties of the excavation damaged zone in the vicinity of the galleries of an underground site. In fact, the model developed in the present paper is also easy to extend to unsaturated conditions. Revil and Jougnot (2008) have discussed recently a model of multicomponent diffusion in an unsaturated porous material. The change of variables  $1/F \rightarrow \phi^m s_w^m$  and  $\bar{Q}_V \rightarrow \bar{Q}_V / s_w$  (where  $s_w$  is the relative water saturation) provides a theoretically justified operation to determine the effect of the water saturation upon the effective diffusion coefficient of ionic tracers in a clay-rock.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank the French National Research Council (CNRS) and the French National Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA) (S. Altmann and D. Coelho) for their support. J. Lancelot is thanked for his support through the GDR FORPRO. The Ph.D. thesis of Damien Jougnot is supported by ANDRA. A. Revil strongly thanks T. Young for his support at CSM. D. Jougnot thanks A. Jardani and J.C. Robinet. We thank C.A.J. Appelo and two anonymous referees for their very constructive reviews of this manuscript.

## APPENDIX A

In this Appendix, we estimate the influence of the activity coefficient upon the diffusion of the tracers through a clay-rock. From Revil and Linde (2006), the constitutive equation of the diffusion flux of a single ion is written as:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{\bar{\sigma}_i}{q_i^2 F} \nabla \mu_i, \quad (\text{A1})$$

with  $F$ , the formation factor,  $q_i = (\pm e)z_i$ , the charge of species  $i$  and  $z_i$  its valence ( $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C is the elementary charge), and  $\bar{\sigma}_i = \beta_i \bar{C}_i |q_i|$  the contribution of species  $i$  to the overall electrical conductivity of the pore water (in  $\text{S m}^{-1}$ ) defined from  $\beta_i$  the ionic mobility and  $\bar{C}_i$  the concentration of species  $i$  in the pore space. The chemical potential  $\mu_i$  is related to the ionic activity  $a_i$  by  $\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln a_i$  where  $\mu_i^0$  is the reference chemical potential. This yields,

$$\mathbf{J}_i = -\frac{k_B T \beta_i \bar{C}_i}{|q_i| F} \nabla \ln a_i. \quad (\text{A2})$$

The first Fick's law defines the ionic flux as a function of the concentration gradient. The relationship between the

activity and the concentration is  $a_i = \gamma_i C_i$  where  $\gamma_i$  is the activity coefficient. This yields,

$$\nabla \ln a_i = \frac{\nabla(\gamma_i C_i)}{\gamma_i C_i} = \frac{\nabla C_i}{C_i} \left( 1 + \frac{C_i}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dC_i} \right). \quad (\text{A3})$$

From (A1)–(A3), we obtain,

$$\mathbf{J}_i = -\frac{k_B T \beta_i \bar{C}_i}{|q_i| F C_i} (1 + \Theta) \nabla C_i, \quad (\text{A4})$$

$$\Theta \equiv \frac{C_i}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dC_i} = C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dC_i}, \quad (\text{A5})$$

where  $\Theta$  is a correction term. For a ionic strength  $I$  lower than  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\gamma_i$  can be computed by the Davies equation:

$$\log_{10} \gamma_i = -\frac{1}{2} z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right). \quad (\text{A6})$$

This yields,

$$\Theta = -\frac{\ln 10}{2} z_i^2 C_i \left[ \frac{d}{dI} \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.3 \right] \frac{dI}{dC_i}, \quad (\text{A7})$$

$$\Theta = -\frac{\ln 10}{2} z_i^2 C_i \left[ \frac{1}{2\sqrt{I}(1 + \sqrt{I})^2} - 0.3 \right] \frac{dI}{dC_i}. \quad (\text{A8})$$

From the definition of the ionic strength,

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_{k=1}^Q z_k^2 C_k, \quad (\text{A9})$$

$$\frac{dI}{dC_i} = \frac{1}{2} z_i^2. \quad (\text{A10})$$

The correction parameter becomes:

$$\Theta = -\frac{\ln 10}{4} z_i^4 C_i \left[ \frac{1}{2\sqrt{I}(1 + \sqrt{I})^2} - 0.3 \right]. \quad (\text{A11})$$

The correction term  $(1 + \Theta)$  in Eq. (A4) is always negligible  $\Theta \ll 1$  when the ionic strength is close to  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  and bigger. Neglecting the term  $\Theta$ , Eq. (A3) yields an apparent Fick's law,

$$\mathbf{J}_i = -\frac{\beta_i \bar{C}_i k_B T}{|q_i| C_i F} \nabla C_i. \quad (\text{A12})$$

## REFERENCES

- ANDRA (2005) Dossier 2005 argile—Référentiel du site Meuse/Haute-Marne, International Report ANDRA No. C.RP.ADS.04.0022.
- Appelo C. A. J. and Wersin P. (2007) Multicomponent diffusion modeling in clay systems with application to the diffusion of tritium, iodide, and sodium in opalinus clay. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5002–5007.
- Appelo C. A. J., Vinsot A., Mettler S. and Wechner S. (2008) Obtaining the porewater composition of a clay-rock by modeling the in- and out-diffusion of anions and cations from an in-situ experiment. *J. Contam. Hydrol.* **101**, 67–76.
- Archie G. E. (1942) The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME* **146**, 54–62.
- Avena M. J. and De Pauli C. P. (1998) Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* **202**, 195–204.
- Bazer-Bachi F., Tevissen E., Descostes M., Grenut B., Meier P., Simonnot M.-O. and Sardin M. (2005) Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration. *Phys. Chem. Earth* **31**, 517–522.
- Bazer-Bachi F., Descostes M., Tevissen E., Meier P., Grenut B., Simonnot M.-O. and Sardin M. (2007) Characterization of sulphate sorption on Callovo-Oxfordian argillites by batch, column and through-diffusion experiments. *Phys. Chem. Earth* **32**, 552–558.
- Bernabé Y. and Revil A. (1995) Pore-scale heterogeneity, energy dissipation and the transport properties of rocks. *Geophys. Res. Lett.* **22**(12), 1529–1552.
- Bourg I. C., Bourg A. C. M. and Sposito G. (2003) Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *J. Contam. Hydrol.* **61**, 293–302.
- Bourg I. C. (2004) Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets: transport diffusif des traceurs ioniques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite. Ph.D. thesis, Université de Pau et des Pays d'Adour, Pau.
- Bourg I. C., Sposito G. and Bourg A. C. M. (2006) Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite. *Clays Clay Miner.* **54**, 363–374.
- Caceci M. and Cacheris W. P. (1984) Fitting curves to data. The simplex algorithm is the answer. *Byte* **9**, 340–362.
- Cey B. D., Barbour S. L. and Hendry M. J. (2001) Osmotic flow through a Cretaceous clay in southern Saskatchewan, Canada. *Can. Geotech. J.* **38**(5), 1025–1033.
- Chatterji S. (2004) Ionic diffusion through thick matrices of charged particles. *J. Colloid Interface Sci.* **269**, 186–191.
- Crank J. (1970) *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford.
- Descostes M., Blin V., Bazer-Bachi F., Meier P., Grenut B., Radwan J., Schlegel M. L., Buschaert S., Coelho D. and Tevissen E. (2008) Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl. Geochem.* **23**, 655–677.
- Eriksen T. E., Jansson M. and Molera M. (1999) Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite. *Eng. Geol.* **54**, 231–236.
- Escoffier S., Homand F. and Giraud A. (2000) Perméabilité et coefficient de Biot des argillites de MHM. In *Recherches pour le Stockage des Déchets Radioactifs à Haute Activité et à Vie Longue, Bilan des Etudes et Travaux 2000* (eds. The French Nuclear Waste Agency) pp. 206–216.
- Gasc-Barbier M., Chanchole S. and Bérest P. (2004) Creep behavior of Bure clayey rock. *Appl. Clay Sci.* **26**, 449–458.
- Gaucher E., Robelin C., Matray J. M., Negrel G., Gros Y., Heitz J. F., Vinsot A., Rebours H., Cassabagnere A. and Bouchet A. (2004) ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian Formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth* **29**, 55–77.
- Gaucher E., Blanc P., Barot F., Braibant G., Buschaert S., Crouzet C., Gautier A., Girard J. P., Jacquot E., Lassin A., Negrel G., Tournassat C., Vinsot A. and Altmann S. (2006) Modeling the porewater chemistry of the Callovo-Oxfordian formation at a regional scale. *C. R. Geosci.* **338**(12–13), 917–930.
- Gonçalvès J., Rousseau-Guetin P. and Revil A. (2007) Introducing interacting diffuse layers in TLM calculations: a reappraisal of the influence of the pore size on the swelling pressure and the



- osmotic efficiency of compacted bentonites. *J. Colloid Interface Sci.* **316**, 92–99.
- Gueutin P., Altmann S., Gonçalves J., Cosenza P. and Violette S. (2007) Osmotic interpretation of overpressures from monovalent based triple layer model, in the Callovo-Oxfordian at the Bure site. *Phys. Chem. Earth* **32**, 434–440.
- Hunter R. J. (1981) *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, New York.
- Jacquot E. (2002) Composition des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien non perturbées: état de la modélisation à Juillet 2002. ANDRA Report D NT ASTR 02-041.
- Kim H., Suk T., Park S. and Lee C. (1993) Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density. *Waste Manag.* **13**, 303–308.
- Leroy P. and Revil A. (2004) A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* **270**(2), 371–380.
- Leroy P., Revil A. and Coelho D. (2006) Diffusion of ionic species in bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* **296**(1), 248–255.
- Leroy P., Revil A., Altmann S. and Tournassat C. (2007) Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**(5), 1087–1097. doi:10.1016/j.gca.2006.11.009.
- Leroy P. and Revil A. (2008) Spectral induced polarization of clays and clay-rocks. *J. Geophys. Res.*
- Leroy P., Revil A., Kemna A., Cosenza P. and Ghorbani A. (2008) Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *J. Colloid Interface Sci.* **321**, 103–117.
- Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V. and Krimissa M. (2007) Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* **22**, 249–275.
- Linde N., Jougnot D., Revil A., Matthäi S., Arora T., Renard D. and Doussan C. (2007) Streaming current generation in two phase flow conditions. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L03306. doi:10.1029/2006GL028878.
- Malusis M. A., Shackelford C. D. and Olsen H. W. (2003) Flow and transport through clay membrane barriers. *Eng. Geol.* **70**, 235–248.
- Melkior T. (1999) Etude méthodologique de la diffusion de cations interagissants dans des argiles. Ph.D. Thesis, Ecole Centrale de Paris.
- Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S., Thoby D., Alberto J. C., Brouard C. and Michau N. (2004) Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species. *Appl. Clay Sci.* **26**, 99–107.
- Melkior T., Yahiaoui S., Motellier S., Thoby D. and Tevissen E. (2005) Cesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples. *Appl. Clay Sci.* **29**, 172–186.
- Melkior T., Yahiaoui S., Thoby D., Motellier S. and Barthes V. (2007) Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Phys. Chem. Earth* **32**, 453–462.
- Mendelson K. S. and Cohen M. H. (1982) The effect of grain anisotropy on the electrical properties of sedimentary rocks. *Geophysics* **47**, 257–263.
- Meyer K. H. and Sievers J. F. (1936) La perméabilité des membranes. I. Théorie de la perméabilité ionique. *Helv. Chem. Acta* **19**, 649.
- Molera M. and Eriksen T. (2002) Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  and  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling. *Radiochim. Acta* **90**, 753–760.
- Muurinen A., Penttilä-Hiltunen P. and Uusheimo K. (1988) Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite. In *Scientific Basis of Nuclear waste Management XII* (eds. W. Lutze and R. C. Erwing). Materials Research Society, Pittsburg, PA, pp. 743–748.
- Muurinen A. (1994) Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite. VTT Publication 168, Espoo Technical Centre, Finland.
- Ochs M., Lothenbach B., Wanner H., Sato H. and Yui M. (2001) An integrated sorption–diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite. *J. Contam. Hydrol.* **47**, 283–296.
- Parkhurst D. L. and Appelo C. A. J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Patriarche D., Ledoux E., Michelot J.-L., Simon-Coincon R. and Savoye S. (2004) Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites. 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resour. Res.* **40**(1), W01517.
- Revil A., Cathles L. M., Losh S. and Nunn J. A. (1998) Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *J. Geophys. Res.* **103**, 23,925–23,936.
- Revil A. (1999) Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: a unified model. *J. Colloid Interface Sci.* **212**, 503–522.
- Revil A., Hermite D., Spangenberg E. and Cochémé J. J. (2002) Electrical properties of zeolitized volcanoclastic materials. *J. Geophys. Res.* **107**(B8), 2168. doi:10.1029/2001JB000599.
- Revil A. and Leroy P. (2004) Governing equations for ionic transport in porous shales. *J. Geophys. Res.* **109**, B03208. doi:10.1029/2003JB002755.
- Revil A., Leroy P. and Titov K. (2005) Characterization of transport properties of argillaceous sediments. Application to the Callovo-Oxfordian Argillite. *J. Geophys. Res.* **110**, B06202. doi:10.1029/2004JB003442.
- Revil A. and Linde N. (2006) Chemico-electromechanical coupling in microporous media. *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 682–694.
- Revil A., Linde N., Cerepi A., Jougnot D., Matthäi S. and Finsterle S. (2007) Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. *J. Colloid Interface Sci.* **313**(1), 315–327. doi:10.1016/j.jcis.2007.03.037.
- Revil A. (2007) Thermodynamics of transport of ions and water in charged and deformable porous media. *J. Colloid Interface Sci.* **307**(1), 254–264.
- Revil A. and Jougnot D. (2008) Diffusion of ions in unsaturated porous materials. *J. Colloid Interface Sci.* **319**(1), 226–235. doi:10.1016/j.jcis.2007.10.041.
- Sato H., Yui M. and Yoshikawa H. (1995) Diffusion behavior for Se and Zr in sodium-bentonite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 269–276.
- Steefel C. I., Carroll S. A., Zhao P. and Roberts S. (2003) Cesium migration in Hanford sediment: a multi-site cation exchange model based on laboratory transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* **67**, 219–246.
- Steefel C. I., DePaolo D. and Lichtner P. C. (2005) Reactive transport modeling: an essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 539–558.
- Teorell T. (1935) An attempt to formulate a quantitative theory of membrane permeability. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **33**, 282.
- Tikhonov A. N. (1963) Resolution of ill-posed problems and the regularization method (in Russian). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **151**, 501–504.
- Van Brakel J. and Heertjes P. M. (1974) Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity, and a constrictivity factor. *Int. J. Heat Mass Transfer* **17**, 1093–1103.
- Zachara J. M., Smith S. C., Liu C., McKinley J. P., Serne R. J. and Gassman P. L. (2002) Sorption of  $\text{Cs}^+$  to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 193–211.
- Zhu C. (2003) A case against K-d based transport models: natural attenuation at a mill tailings site. *Comput. Geosci.*, **29** 351–359.

### 3.3.3. Conclusion de l'article et perspectives

Le modèle de diffusion de traceur en conditions saturées que nous avons développé permet de déterminer les coefficients de diffusion effectifs et apparents dans les argilites du COx pour différents ions (cations et anions) avec différentes valences (mono- et divalent). Les phénomènes de sorption (pour le sodium  $^{22}\text{Na}^+$ ) ont pu être pris en compte avec l'utilisation d'un coefficient de partage issu du modèle de triple couche adapté à l'eau porale du COx de Leroy et al. (2007). La prise en compte des réactions de complexation du sulfate  $\text{SO}_4$  dans l'eau porale avec le logiciel PHREEQC a permis de mettre en évidence les phénomènes de diffusion d'ions appariés (sulfates complexés tel que  $\text{CaSO}_4^0$  ou  $\text{MgSO}_4^0$ ) : ces complexes électriquement neutres ont un comportement diffusif similaire à celui de l'eau tritiée : par exemple  $D_{\text{CaSO}_4^0} = D_{\text{CaSO}_4^0}^f / F$  (Eq. 3.9). Enfin, l'utilisation des potentiels de Donnan issus de notre modèle de diffusion a permis de calculer la pression osmotique dans les différentes unités de lithofaciès de la formation du COx. Une très bonne cohérence a été trouvée entre les profils de pressions osmotiques calculés et les pressions mesurées in situ par l'ANDRA.

Le principal atout de notre modèle est qu'il fait partie d'un cadre multi-physique harmonisé et couplé des phénomènes de transfert dans les milieux microporeux (Revil et Linde, 2006). Cette vision permet une certaine interopérabilité des paramètres qu'il utilise. Ainsi, les paramètres clés du modèle de diffusion de traceurs peuvent être déterminés indépendamment par d'autres méthodes (mesures électriques, modèle de triple couche). Cette étude nous a permis d'obtenir un jeu de données conséquent sur ces paramètres dans les argilites du COx saturées à partir de données expérimentales. De plus, l'interopérabilité de ces paramètres dans les problèmes de transfert (ionique, électrique, thermique) va être utile pour la suite de ce travail de thèse.

Le sujet de cette thèse étant les phénomènes de transfert dans les argilites en conditions de saturation partielle, le reste du travail présenté ici utilise le modèle qui étend la théorie des couplages de Revil et Linde (2006) au domaine non saturé : Revil et al. (2007).

### 3.4. Phénomènes de diffusion dans les milieux poreux non saturés

#### 3.4.1. Définitions liées aux conditions de saturation partielle

Par milieu poreux « non-saturé », ou « partiellement saturé », on considère que son espace poral n'est pas saturé d'un seul fluide, mais de deux : un fluide mouillant ( $w$  pour wetting phase) et un non-mouillant ( $n$  pour nonwetting phase). On définit leurs saturations respectives  $s_w$  et  $s_n$ , par rapport au volume des pores dans le milieu, tel que :  $s_w + s_n = 1$ . Pour les problèmes qui nous intéressent, la phase mouillante est toujours la solution (eau plus ions en solution) et la non mouillante, l'air. On définit la teneur en eau volumique  $\theta$  du milieu par :

$$\theta = s_w \phi . \quad (3.43)$$

On considère que la phase mouillante est une solution contenant des molécules d'eau et  $Q$  espèces dissoutes, chargée électriquement ou non.

L'approche classique de la diffusion dans les milieux partiellement saturés, comme pour les milieux saturés, se fait suivant la première loi de Fick :

$$\mathbf{J}_i^d = -D_i \nabla C_i , \quad (3.44)$$

pour laquelle le coefficient de diffusion effectif est fonction de la saturation :  $D_i = f(s_w)$ .

Néanmoins, certains auteurs préfèrent utiliser la formulation qui suit :

$$\mathbf{J}_i^d = -\theta D_i^* \nabla C_i , \quad (3.45)$$

où le coefficient de diffusion effectif noté  $D_i^*$  correspond à :

$$D_i^* = \frac{D_i}{\theta} = \frac{D_i}{s_w \phi} . \quad (3.46)$$

Il est très important de bien distinguer ces deux coefficients de diffusion pour éviter toute erreur d'interprétation entre les modèles des différents auteurs. Les coefficients notés \* se référeront donc toujours à la définition correspondant aux équations 3.45 et 3.46.

#### 3.4.2. Les approches issues de la littérature

##### 3.4.2.1 Approches empiriques

Jusqu'à cette dernière décennie, peu d'auteurs s'étaient intéressés à l'effet de la saturation sur le coefficient de diffusion dans les milieux poreux. Les dispositifs

expérimentaux de mesures sont difficiles à mettre en place et les expériences demandent beaucoup de temps. Ces auteurs avaient remarqué la diminution du coefficient effectif avec la diminution de la teneur en eau (voir la synthèse des mesures réalisée par Lim et al., 1998 ; Fig. 3-4). Leur approche empirique du problème leur avait permis de proposer différents types de relations entre  $D^*$  et  $\theta$  : linéaire (Porter et al., 1960 ; So and Nye, 1989 ; Olesen et al., 1996), bilinéaire (Barraclough et Tinker, 1981) ou non linéaire (Klute et Letey, 1958 ; Romkens et Bruce, 1964 ; Rowell et al., 1967 ; Warncke et Barber, 1972 ; Conca and Wright, 1990).

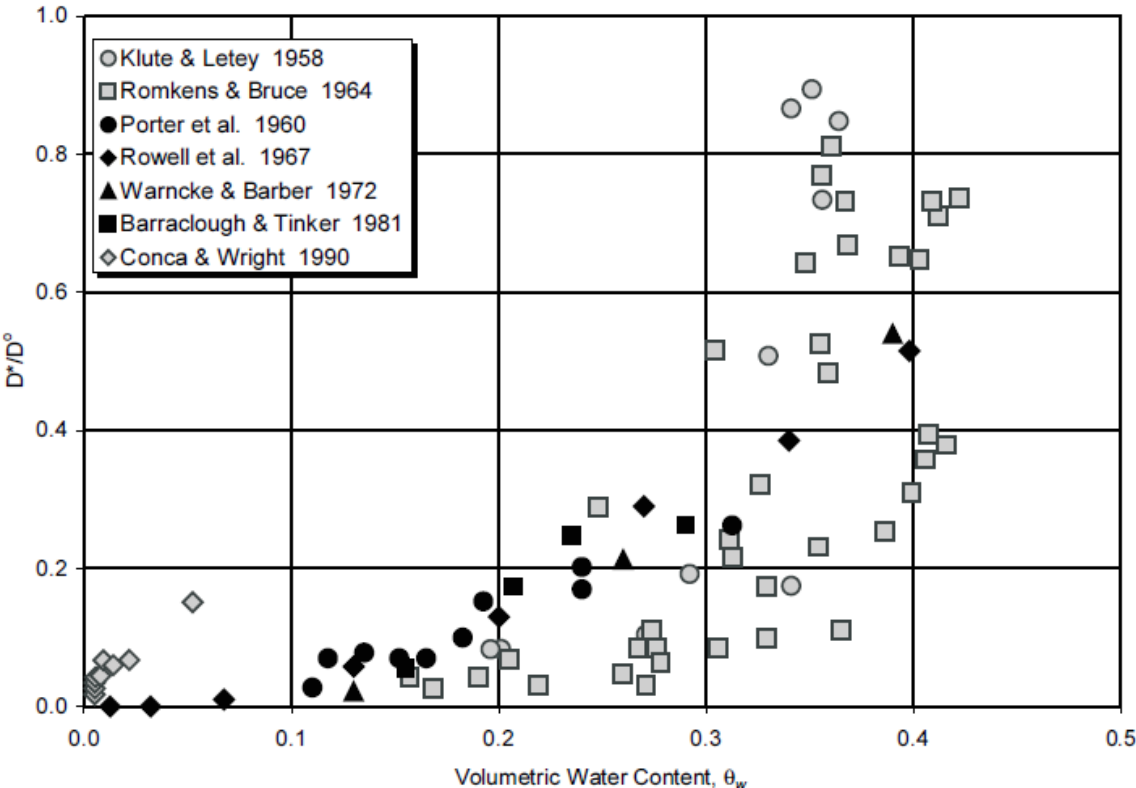


Figure 3-4 : Coefficient de diffusion effectif  $D^*$  normalisé en fonction de la teneur en eau dans les différents milieux poreux étudiés (Lim et al., 1998).

Dans le cas d'une relation linéaire, certains auteurs proposent l'utilisation d'un facteur d'impédance  $f_i$  défini par :

$$f_i = \frac{D_i}{\theta D_i^f} = \frac{D_i^*}{D_i^f}, \tag{3.47}$$

Une des seules formulations d'un modèle empirique non linéaire de la relation entre  $D^*$  et  $\theta$  est proposée par Olsen and Kemper (1968):

$$D_i^* = D_i^f K \exp(b\theta), \quad (3.48)$$

où  $K$  et  $b$  sont des paramètres d'ajustement.

### 3.4.2.2 Approche semi-empirique

Martys (1999) propose d'utiliser l'approche semi-empirique de la loi d'Archie pour déterminer le comportement du coefficient de diffusion  $D_i$  en fonction de la saturation. Son travail est basé sur des simulations numériques réalisées sur un milieu poreux synthétique. Il utilise la première loi d'Archie (1942) pour déterminer le rapport entre le coefficient d'autodiffusion  $D_i^f$  et le coefficient de diffusion effectif dans le milieu saturé  $D_i^{sat}$  :

$$D_i^{sat} = \phi^m D_i^f, \quad (3.49)$$

avec  $m$ , l'indice de cimentation du milieu. Pour le coefficient de diffusion effectif du le milieu non saturé, il utilise la seconde loi d'Archie :

$$D_i(s_w) = s_w^n D_i^{sat} = \phi^m s_w^n D_i^f, \quad (3.50)$$

où  $n$  est l'indice de saturation. Ces résultats numériques sur un milieu synthétique tendent à valider l'utilisation de ces lois aux milieux saturés et non saturés (au dessus d'une certaine saturation). En effet, Martys (1999) note qu'il existe un seuil de saturation au dessous duquel les phénomènes de percolation ne permettent plus d'utiliser les lois d'Archie.

### 3.4.2.3 Les apports de la théorie de la percolation

Olesen et al. (1996) reprennent l'approche phénoménologique du facteur d'impédance  $f_i$  (Eq. 3.47) de la relation linéaire entre  $D^*$  et  $\theta$ , mais ils introduisent un seuil de percolation  $\theta_{th}$  tel que :

$$f_i = 1,1(\theta - \theta_{th}). \quad (3.51)$$

Moldrup et al. (2001) remarquent que ce seuil de percolation dépend de la surface spécifique  $S_S$  du milieu poreux considéré, ce qui les amène à définir la formule empirique suivante :

$$\frac{D_i}{D_i^f} = 1,1\theta[\theta - \theta_{th}(S_S)]. \quad (3.52)$$

A partir du précédent modèle, Hunt et Ewing (2003) utilisent la théorie du *continuum* de percolation pour introduire une teneur en eau critique  $\theta_c$  au dessous de laquelle la phase mouillante ( $w$ ) n'est plus connectée et le coefficient de diffusion effectif s'annule.

### 3.4.3. L'adaptation des modèles de diffusion couplés au cas de la saturation partielle

Revil et al. (2007) proposent une extension du modèle de transferts couplés de Revil et Linde (2006) aux milieux partiellement saturés (ce travail est présenté dans l'annexe A1). Cette extension passe par une prise en compte de la phase non mouillante ( $n$ ) dans le modèle de triple couche (TLM) et par un changement de variables basé sur l'approche semi-empirique de la deuxième loi d'Archie modifiée par l'introduction d'un seuil de saturation critique issu de la théorie du *continuum* de percolation.

#### 3.4.3.1 Adaptation de la TLM au milieu partiellement saturé

Le modèle de triple couche défini par Leroy et Revil (2004) pour les milieux poreux chargés peut être étendu au domaine de la saturation partielle en prenant en compte une nouvelle phase : l'air (ou une autre phase non mouillante). Par définition, la phase mouillante ( $w$ , la solution) est en contact avec le solide, cette interface solide-solution est noté  $S_{sw}$ . On considère que la phase non mouillante ( $n$ , l'air) n'est pas en contact avec le solide, mais uniquement avec la phase mouillante, d'où la seconde interface à considérer :  $S_{nw}$ .

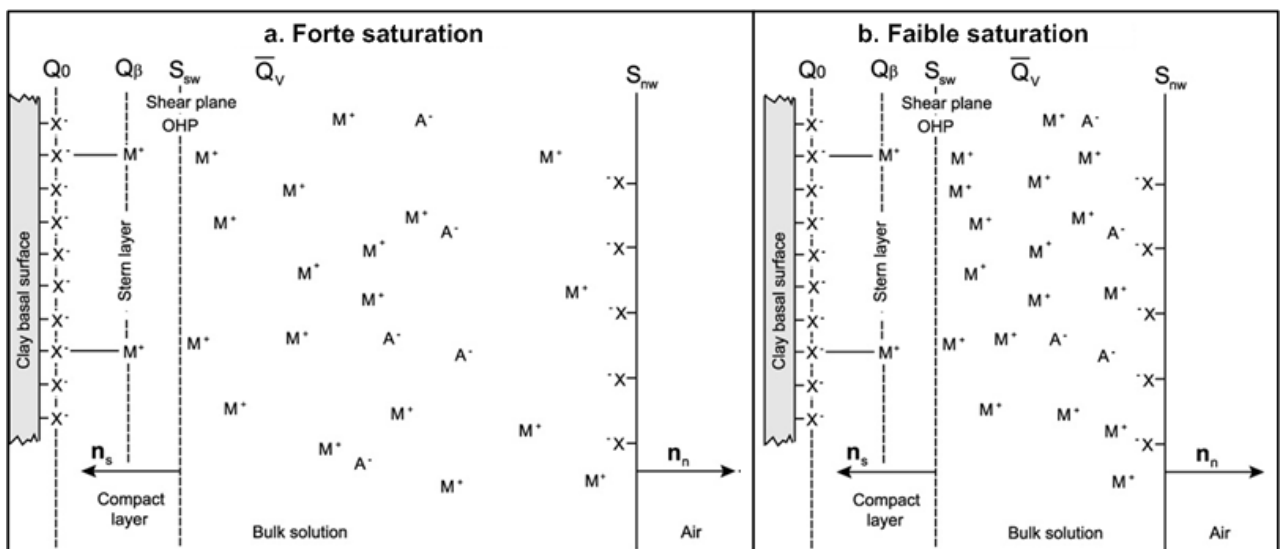


Figure 3-5 : Schéma conceptuel de l'effet de la saturation sur l'excès de charge dans la solution poreuse selon le modèle de Triple couche (Revil et al., 2007).  $S_{sw}$  et  $S_{nw}$  correspondent respectivement à l'interface solide-solution et à l'interface air-solution.

Une des conditions pour que ce modèle puisse s'appliquer, est que la phase mouillante ( $w$ ) soit continue. D'après le modèle du continuum de percolation (Hunt et Ewing, 2003), il

existe une saturation critique  $s_w^c$  en dessous de laquelle la phase mouillante n'est plus continue (section 3.4.2.3). Donc, pour  $s_w < s_w^c$ , la diffusion à travers le milieu n'est plus possible et le coefficient de diffusion devient nul.

D'après Revil et al. (2007), le nombre de charge de surface du minéral étant constant quelque soit la saturation, le nombre de contre-ions dans le milieu doit l'être aussi afin de vérifier les conditions d'électroneutralité. Cela implique que lorsque la saturation diminue (donc que le volume de la phase mouillante diminue dans l'espace poral), la concentration en contre-ions de la solution augmente (Fig. 3-5) :

$$\bar{Q}_v(s_w) = \frac{\bar{Q}_v^{sat}}{s_w}. \quad (3.53)$$

L'interface air-solution présente elle aussi des charges de surface qui devraient être contrebalancées par des contre-ions dans la solution. Néanmoins, de précédentes études ont mis en évidence que la surface de cette interface était très largement inférieure à celle de l'interface solide-solution :  $S_{nw} \ll S_{sw}$  (Brusseau et al., 2006). De plus la densité de charges de surface à l'interface air-solution est aussi beaucoup moins importante que celle de l'interface solide-solution (Yang et al., 2001). Ainsi, la condition d'électroneutralité du milieu peut s'exprimer de la manière suivante (Linde et al., 2007 ; Revil et al., 2007) :

$$\bar{Q}_v(s_w) + \frac{S_{sw}}{V_w} Q_S = 0, \quad (3.54)$$

où  $Q_S$  est la densité totale de charges de surface à l'interface solide-solution (en  $C m^{-3}$ )  $S_{sw}$ , la surface de l'interface solide-solution (en  $m^2$ ) et  $V_w$  le volume de la phase mouillante dans l'espace poral (en  $m^3$ ).

### 3.4.3.2 Changement de variables

Dans les deux premières sections de ce chapitre, nous avons vu que l'utilisation du facteur de formation  $F$  issu de la première loi d'Archie permettait de prendre en compte la géométrie de l'espace poral (Revil, 1999) afin d'éviter les notions non mesurables de tortuosité ( $\tau$ ) et de constrictivité ( $\delta$ ). La deuxième loi d'Archie introduit un indice de saturation  $n$  (voir Eq. 3.50). En effet, tandis que le facteur de formation,  $F$ , est une manière mesurable de quantifier la géométrie de l'espace poral, le deuxième indice d'Archie,  $n$ , permet de quantifier la géométrie de la phase « électrolyte » (c'est-à-dire la solution, la phase

$w$ ) au sein de l'espace poral. Toutefois, la théorie de la percolation met en évidence la nécessité d'introduire la saturation  $s_w^c$  en dessous de laquelle la phase  $w$  n'est plus continue.

La proposition de Revil et al. (2007) est donc de réaliser deux changements de variables pour passer des modèles en milieu saturé aux milieux partiellement saturés. Le premier changement de variable, correspond à la modification du modèle de triple couche

$$\overline{Q}_v^{sat} \rightarrow \frac{\overline{Q}_v^{sat}}{s_w}, \quad (3.55)$$

et le second correspond à l'utilisation de la deuxième loi d'Archie modifiée par la théorie de la percolation :

$$\frac{1}{F} \rightarrow \frac{(s_w - s_w^c)^n}{F}. \quad (3.56)$$

Ces deux changements de variables vont permettre d'adapter le modèle de diffusion issu de Revil et Linde (2006) aux conditions de saturation partielle. La section qui suit présentera l'article détaillant ce nouveau modèle de diffusion ionique dans les milieux poreux partiellement saturés.



### **3.5. Présentation de l'article : "Diffusion of ions in unsaturated porous materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008**

#### **3.5.1. Introduction à l'article**

Dans cet article, nous proposons un nouveau modèle pour la diffusion ionique dans les milieux poreux non saturés. Ce modèle est une extension du modèle de diffusion en milieu saturé utilisé par Leroy et al. (2006), Revil et Linde (2006) et Jougnot et al. (2009). Cette extension se fait sur trois points principaux : (1) une modification de la TLM par la prise en compte d'une nouvelle interface eau-air dans le milieu et par (2) l'influence de la diminution du volume de la solution sur la concentration d'excès de charge dans la solution, et (3) l'utilisation de la deuxième loi d'Archie modifiée pour rendre compte de l'évolution de la « tortuosité » de la phase fluide avec la saturation.

La première partie de l'article développe la théorie de ce modèle de diffusion en utilisant une méthode de changement d'échelle. La méthode de la prise de moyenne volumique est appliquée aux équations constitutives locales (échelle du pore) pour obtenir des lois de comportement à l'échelle macroscopique (l'échantillon). Dans une seconde partie, ce nouveau modèle est confronté à des données expérimentales issues de la littérature sous deux formes : le coefficient de diffusion effectif non saturé en fonction du coefficient d'autodiffusion,  $D_i = f(D_i^w)$  (Rowell et al., 1967 ; Warnck et Barber, 1972) et le coefficient de diffusion effectif non saturé en fonction du coefficient de diffusion effectif à saturation,  $D_i = f(D_i^{sat})$  (Lim et al., 1998). Enfin, dans une troisième partie, nous utilisons le modèle ainsi développé pour prédire le comportement du coefficient de diffusion effectif dans les argilites du COx partiellement saturé. Aucune donnée expérimentale de diffusion ionique pour ces argilites dans de telles conditions n'ayant jamais été acquise, les paramètres du modèle utilisé sont issus d'autres travaux et ont été donnés à titre indicatif.

#### **3.5.2. Article**

# Diffusion of ions in unsaturated porous materials

A. Revil<sup>a,b,d,\*</sup>, D. Jougnot<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Department of Geophysics, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA

<sup>b</sup> INSU-CNRS LGIT UMR 5559, University of Savoie, Equipe Volcans, 73376 Le Bourget-du-Lac, France

<sup>c</sup> ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Chatenay-Malabry, France

<sup>d</sup> GdR FORPRO 0788, CNRS-ANDRA, University of Nîmes, 30035 Nîmes, France

Received 9 September 2007; accepted 25 October 2007

---

## Abstract

In a salinity gradient, the diffusion of ions through the connected porosity of a porous and charged material is influenced by the charged nature of the interface between the pore water and the solid. This influence is exerted through the generation of a macroscopic electrical field termed the diffusion or membrane potential. This electrical field depends on the excess of counterions located in the pore space counterbalancing the charge density of the surface of the solid. In unsaturated porous materials, we have to consider (1) the effect of the charged nature of the air/water interface, (2) the increase of the counterion density as the counterions are packed in a smaller volume when the saturation of the nonwetting phase (air) increases, and (3) the influence of the water saturation upon the tortuosity of the water phase. The volume average of the Nernst–Planck equation is used to determine the constitutive equations for the coupled diffusion flux and current density of a multicomponent electrolyte in unsaturated conditions. We assume that water is the wetting phase for the solid phase. We neglect the electro-osmotic flow in the coupled constitutive equations and the deformation of the medium (the medium is assumed to be both isotropic and rigid). This model explains well the observed tendency of strong decreases of the apparent diffusion coefficient of ions with the decrease of the saturation of the water phase under steady-state conditions. This decrease is mainly due to the influence of the saturation upon the tortuosity of the water phase.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Diffusion potential; Diffusion; Unsaturated porous media; Diffusivity; Ion transport; Clay; Charged porous media; Porous media

---

## 1. Introduction

The problem of predicting the effective diffusion coefficients of ions in charged porous media (such as a clay assemblage) has been the subject of numerous theoretical and experimental investigations in petrophysics, petroleum engineering, and environmental sciences (e.g., [1–6]). This problem is currently attracting much attention for the isolation of long-lived and high-level radioactive wastes in low-permeability rocks such as clay rocks in many industrial countries [7–11]. In addition, it is also important to assess the diffusion of ions through natural clayey barriers protecting water resources from the potential impact of toxic industrial waste repositories and landfills. In investigating contaminant migration beneath a landfill, a com-

mon assumption is that the soil is saturated; however, it is well known that the soil beneath many landfills is only partially saturated. Though it is difficult to measure the dependence of the diffusion coefficients of ions on the saturation of the water phase of the medium experimentally, this information appears necessary for a rational analysis of contaminant transport through partially saturated soils [12–15].

We have to recognize that up to now, relatively few authors have focused on the effect of water saturation upon the diffusion coefficient in unsaturated porous materials, despite the fact that this is an essential component needed to model the transport of ions in multiphase flow simulators [12]. Recent efforts to account for the influence of the water content upon the diffusion coefficients of soils include the work of Hunt and Ewing [13] (based on percolation theory) and the work of Lim et al. [14] and Samson et al. [15]. Lim et al. [14] based their approach on using a simple geometry combining pores of different sizes in parallel and series and with different degrees of saturation

---

\* Corresponding author at: Department of Geophysics, Colorado School of Mines, 1500 Illinois St., Golden, CO 80401, USA.

E-mail address: [arevil@mines.edu](mailto:arevil@mines.edu) (A. Revil).

depending on the capillary pressure distribution. Samson et al. [15] used homogenization theory to upscale the Nernst–Planck equation, thereby including the influence of the electrostatic force on ion spreading. The influence of the electrostatic field upon the diffusion of charged species in water was recognized a long time ago by researchers such as Nernst, Einstein, and Onsager. In porous materials, the influence of the electrostatic coupling between the ions was discussed more lately by McDuff and Ellis [4], Revil et al. [16], Snyder and Marchand [6], and Snyder [17]. Multi-ionic models taking into account electrical coupling were also recently published by Masi et al. [18] and Truc et al. [19,20], but unfortunately these models do not account for the influence of the electrical double layer, which is responsible for the difference between the so-called diffusion and membrane potentials (see [4,9,21,22]).

Revil and Leroy [23] and Revil et al. [24,25] have recently derived a new set of constitutive equations to study the transport of ions in a water-saturated microporous material. Their model is based on a volume-averaging approach applied to the Stokes and Nernst–Planck equations and uses Donnan equilibria. It was able to successfully explain the influence of pore water chemistry and pore space tortuosity on the diffusivity coefficient of a salt through a water-saturated clay rock or a compacted bentonite and the dependence of the osmotic pressure and filtration efficiency on the size of the pores (see [24–26]). These works were recently extended to include the effect of partial saturation upon the electrokinetic coupling and successfully compared to various experimental results at different scales [27–29]. The present work is an attempt to generalize the approach of [24–26] to unsaturated porous rocks by accounting explicitly for the water saturation in the diffusion coefficient of ions in these media and the effect of diffusion in the electrical double layer coating the surface of the grains (see [30,31]). In this paper, we will not discuss the effect of the capillary forces on the degree of partial saturation of a distribution of pores of different size. While this is an essential ingredient, it comes in parallel to the present effort to derive the effect of partial saturation upon the constitutive equations for the diffusion flux and current density, whatever the distribution of the saturation is at the microscopic scale (see [27,28] for an application to the streaming potential).

## 2. Description of the porous medium

The porous material is saturated by two immiscible phases, with one wetting fluid for the solid phase and one nonwetting fluid. The pore water comprises the water molecules, plus  $N$  different species, possibly neutral. In the reference state, the volumetric fractions of wetting (w) and nonwetting phases (n), with respect to the pore volume, are written  $s_w$  and  $s_n$  (dimensionless), respectively. Saturation requires that

$$s_w + s_n = 1. \quad (1)$$

The water content (volume fraction) is defined by

$$\theta = s_w \phi, \quad (2)$$

where  $\phi$  is the porosity (dimensionless).

### 2.1. Charge balance equation

We denote by  $S_{sw}$  the surface area of the interface between the solid phase and the wetting phase and by  $S_{nw}$  the surface area of the interface between the nonwetting phase and the wetting phase. In this paper, we assume that the nonwetting phase is air. We denote as  $Q_S$  (expressed in  $C\ m^{-2}$ ) the effective charge densities on the interface  $S_{sw}$  (in  $m^2$ ) ( $Q_S$  comprises the surface charge density of the surface of the mineral  $Q_0$  plus the charge density in the Stern layer  $Q_\beta$ ). Neglecting the charge associated with the water/air interface (see discussions in [27,28]), the charge balance equation for an unsaturated porous rock is

$$\bar{Q}_V^0 + \frac{S_{sw}}{V_w} Q_S = 0, \quad (3)$$

where  $V_w$  ( $m^3$ ) is the volume of the pore water in the representative elementary volume and  $\bar{Q}_V^0$  (in  $C\ m^{-3}$ ) is the volumetric charge density in the pore space of the fully water-saturated clay-rock. Therefore the effective charge density  $\bar{Q}_V$ , at the water saturation  $s_w$ , is equal to  $\bar{Q}_V^0/s_w$  [27–29].

### 2.2. Local equations

Neglecting the influence of electro-osmosis (see justifications in [26,32]), the diffusion flux of ionic species  $i$  is controlled by the gradient of the electrochemical potential of this species  $\tilde{\mu}_i$ . The flux of the ions of species  $i$  (expressed in  $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ ) in the pore water is given by

$$\mathbf{j}_i^w = -\bar{C}_i^0 b_i \nabla \tilde{\mu}_i. \quad (4)$$

This equation implies that the interactions between species  $i$  and the other species are due solely to the electrostatic coupling arising in the definition of the electrochemical potential. The mobilities  $b_i$  (expressed in  $N\ s\ m^{-1}$ ) entering Eq. (4) are related to the mobilities  $\beta_i$  (in  $m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$ ) used by Revil and Leroy [23], for instance, by  $b_i = \beta_i/|q_i|$  (where  $q_i = (\pm e)Z_i$  is the charge (in C) of species  $i$ ,  $e$  represents the elementary charge taken as positive ( $1.6 \times 10^{-19}$  C), and  $Z_i$  is the valence of species  $i$ ), and to the ion self-diffusion coefficients in the water phase used by Samson et al. [15],  $D_i$ , by  $D_i = k_B T b_i$  (in  $m^2\ s^{-1}$ ). Equation (4) is a simplified form of the Nernst–Planck equation under isothermal conditions and neglecting the convective transport of the ions by the flow of the pore water due to electroosmosis, for example. Ion pairing can be accounted for in our model by assigning a specific mobility to these diffusing molecules depending on their effective radius.

We denote by  $\bar{C}_i$  the concentration of species  $i$  in the pore space of the medium. In the case of an ideal solution, the gradient of the electrochemical potential is given by

$$\nabla \tilde{\mu}_i = k_B T \nabla \ln \bar{C}_i - q_i \mathbf{E}_w, \quad (5)$$

where  $\nabla \ln \bar{C}_i = (\nabla \bar{C}_i)/\bar{C}_i$ ,  $k_B$  is the Boltzmann constant ( $1.381 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>),  $T$  is the absolute temperature (in K), and  $\mathbf{E}_w = -\nabla \bar{\varphi}$  (in the quasi-static limit), where  $\bar{\varphi}$  is the mean electrostatic field in the pore space of the medium. For neutral species, we have  $q_i = 0$ . For a nonideal solution, the concentration in Eq. (5) should be replaced by the activity and the activity

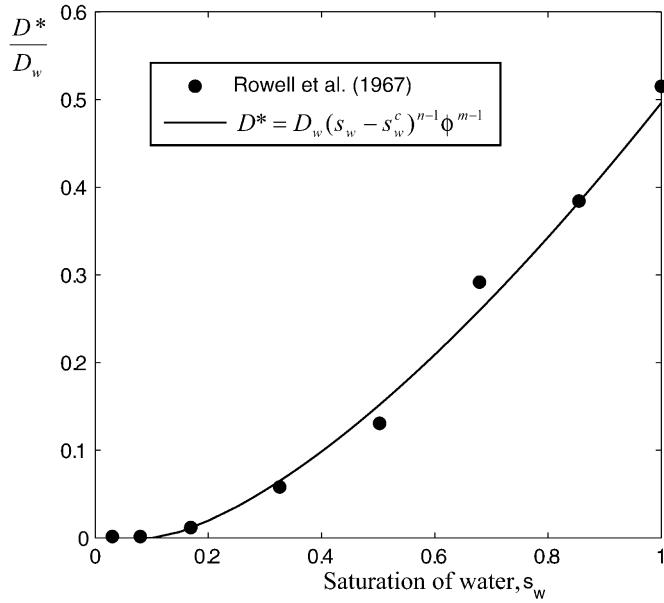


Fig. 1. Diffusion of  $^{36}\text{Cl}^-$  in a sandy loam at different relative saturations of the water phase (experimental data from [53], sandy loam).

coefficient should be computed from an appropriate model (see [33,34] for some examples including the effect of the electrical double layer).

The concentration of species  $i$  in the pore space (denoted by a bar) and the electrical field in the pore space are written as the sums of two terms,

$$\bar{C}_i = \bar{C}_i^0 + \bar{c}_i, \quad (6)$$

$$\mathbf{E}_w = \mathbf{E}_w^0 + e_w. \quad (7)$$

The first terms of the right-hand sides of Eqs. (6) and (7) represent the concentration  $\bar{C}_i^0$  and the electrical field  $\mathbf{E}_w^0$  in the thermostatic state (i.e., prior to the occurrence of any disturbance). The second terms,  $\bar{c}_i$  and  $e_w$ , represents a small deviation from this state. In the thermostatic case, the local electrical field in the pore water,  $\mathbf{E}_w^0 = -\nabla\bar{\varphi}_0$ , is tangential to the surface of the grains ( $\mathbf{n}_s \times \mathbf{E}_w^0 = 0$ , where  $\mathbf{n}_s$  is the normal to  $S_{sw}$  directed from the water to the solid phase; see Fig. 1) and to the surface of the nonwetting phase ( $\mathbf{n}_n \times \mathbf{E}_w^0 = 0$ , where  $\mathbf{n}_n$  is the normal to  $S_{nw}$  directed from the water to the nonwetting phase; see Fig. 1). The electrical potential  $\bar{\varphi}_0$  is the electrical potential in the pore space of the medium prior to the occurrence of any disturbance. It is due to the existence of the electrical diffuse layer at the scale of the pore. We will define another electrical potential,  $\psi$ , associated with the macroscopic polarization of charge through the porous material [34]. In the thermostatic state, there is no gradient of the electrochemical potentials of the ions in the pore space, so

$$k_B T \nabla \bar{C}_i^0 + q_i \bar{C}_i^0 \mathbf{E}_w^0 = 0. \quad (8)$$

A complete description of the thermostatic case is given by [34, 35] and will not be repeated here. From Eqs. (5)–(8), the electrochemical potential of species  $i$  is written as

$$\nabla \tilde{\mu}_i = k_B T \nabla \left( \frac{\bar{c}_i}{\bar{C}_i^0} \right) - q_i e_w. \quad (9)$$

Under steady-state conditions, the boundary value problem for the electrochemical potential  $\tilde{\mu}_i$  (which is defined only in the water phase) is [16]

$$\mathbf{n}_s \cdot \nabla \tilde{\mu}_i = 0, \quad (10)$$

$$\mathbf{n}_n \cdot \nabla \tilde{\mu}_i = 0, \quad (11)$$

$$\nabla^2 \tilde{\mu}_i = 0. \quad (12)$$

Equations (10) and (11) imply that the ions cannot penetrate the solid phase and the nonwetting phase, and therefore the thermodynamic force driving the flow of the ions is tangential both to the interface between the solid phase and the pore water and to the interface between the pore water and the nonwetting phase.

### 3. The macroscopic constitutive equations

#### 3.1. Volume-averaging the local equations

The microscopic equations are averaged at the scale of a representative elementary volume (REV). The REV corresponds here to the volume between two large parallel circular disks of area  $A$  separated by a distance  $H$ . This is typically the case of a jacketed cylindrical sample in the laboratory, but this can be applied to any situation in which a representative elementary volume can be defined. In natural systems, the direction of the cylinder is taken in the direction of the macroscopic field, that is, in the direction of the gradient of the concentrations of the diffusing species under steady-state conditions. Therefore this assumption is not restrictive at all.

The advantage of the volume-averaging approach is that we do not need to introduce explicitly the effect of the microstructure in the macroscopic material properties like the apparent diffusion coefficients. Question like the nonpenetration of ions into clays for clay-rocks are irrelevant because these effects are ipse facto encapsulated into the tortuosity coefficients introduced later and the effect of the electrical double layer. The advantage of the volume-averaging approach is therefore to reduce considerably the number of assumptions regarding the geometry of the porous medium, and especially formalisms limited to nonexistent idealized systems (see [35]). This does not mean that the geometry of the porous material does not influence the diffusion coefficient but that this influence is captured by two exponents as shown below.

For each ionic species among the  $N$  ionic species present in the pore space of the medium ( $q_i = 0$  for neutral species), we assume that there is a macroscopic electrochemical potential difference between the two end-faces of the medium. When this potential difference is divided by  $H$ , one obtains the equivalent macroscopic field perpendicular to the end-faces of the REV,

$$\mathbf{z} \cdot \overline{\nabla \tilde{\mu}_i} = \frac{\Delta \tilde{\mu}_i}{H}, \quad (13)$$

$$\Delta \tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i(H) - \tilde{\mu}_i(0), \quad (14)$$

where we denote as  $\mathbf{z}$  the unit vector normal to the end-faces of the REV. The boundary value problem for the electrochemical potential can be normalized in terms of the fundamental Laplace problem, which defines the normalized potential  $\Gamma_w$  in

the water phase,

$$\nabla^2 \Gamma_w = 0, \quad \text{in } V_w, \quad (15)$$

$$\mathbf{n}_s \cdot \nabla \Gamma_w = 0, \quad \text{on } S_{sw}, \quad (16)$$

$$\mathbf{n}_n \cdot \nabla \Gamma_w = 0, \quad \text{on } S_{nw}, \quad (17)$$

$$\Gamma_w = \begin{cases} H, & \text{on } z = H, \\ 0, & \text{on } z = 0. \end{cases} \quad (18)$$

The local electrical field and the local electrochemical potential of species  $i$  in the water phase are defined by  $\mathbf{e}_w = -\nabla \Gamma_w \Delta \psi / H$  (where  $\Delta \psi$  is the electrical potential difference on the macroscopic scale due to the difference in the effective mobilities of the charge carriers through the connected porosity) and  $\tilde{\mu}_i = -\nabla \Gamma_w \Delta \tilde{\mu}_i / H$ , respectively.

The volume average of a quantity  $\mathbf{a}_\xi$  is [5]

$$\langle \mathbf{a}_\xi \rangle = \frac{1}{V_\xi} \int_{V_\xi} \mathbf{a}_\xi dV, \quad (19)$$

where  $V_\xi$  is the volume of the  $\xi$  phase within of the REV. Slatery's theorem applied to the water phase states that

$$\langle \nabla \mathbf{a}_w \rangle = \nabla \langle \mathbf{a}_w \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{sw}} \mathbf{n}_s \mathbf{a}_w dS + \frac{1}{V} \int_{S_{nw}} \mathbf{n}_n \mathbf{a}_w dS, \quad (20)$$

where  $dS$  is an infinitesimal surface volume element. The volumetric phase average and the volumetric total average are defined by

$$\bar{\mathbf{a}}_\xi = \langle \mathbf{a}_\xi \rangle / f_\xi, \quad (21)$$

$$\bar{\mathbf{A}} = \sum_\xi \langle \mathbf{a}_\xi \rangle = \sum_\xi f_\xi \bar{\mathbf{a}}_\xi, \quad (22)$$

where  $f_\xi$  is the volumetric fraction of phase  $\xi$  ( $f_s = 1 - \phi$  is the volume fraction of the solid phase,  $f_w = s_w \phi$  is the volume fraction of water, and  $f_n = (1 - s_w) \phi$  is the volume fraction of the nonwetting phase). This gives

$$\bar{\mathbf{A}} = (1 - \phi) \bar{\mathbf{a}}_s + s_w \phi \bar{\mathbf{a}}_w + (1 - s_w) \phi \bar{\mathbf{a}}_n. \quad (23)$$

Using these definitions, and generalizing the analysis made by Revil and Linde [35] to the unsaturated case, the tortuosity of the water phase is defined by

$$\bar{\mathbf{e}}_w = \frac{1}{\alpha_w} \bar{\mathbf{E}}, \quad (24)$$

$$\frac{1}{\alpha_w} \equiv 1 + \frac{1}{V_w} \int_{S_{sw}} \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}_s \Gamma_w dS + \frac{1}{V_w} \int_{S_{nw}} \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}_n \Gamma_w dS, \quad (25)$$

and  $\bar{\mathbf{E}} = -\mathbf{z} \Delta \psi / H$  is the macroscopic electrical field. The influence of dead ends and pore constriction or widening (see [36]) is accounted for in this definition of the tortuosity. The tortuosity of the water phase  $\alpha_w$  is equal to the tortuosity of the pore space  $\alpha$  only when the porous medium is fully water-saturated. An expression connecting these two parameters is developed below. This approach is much more general than the classical approach, in which the tortuosity is defined as a purely geometrical factor corresponding to the ratio of the average pore length to the distance between the two end-faces of

the representative elementary volume (see [37–39]). If the distribution of the solid grains is anisotropic, both the tortuosity of the pore space and the tortuosity of the water phase are second-order tensors (see [5]). However, to keep things simple here, we assume that the tortuosity of the pore space and the tortuosity of the water phase are scalar.

### 3.2. Final constitutive equations

We average now the flux of ion  $i$  over the pore water phase. Applying the volume-averaging operator, Eq. (19), to the local ionic flux given by Eq. (4) yields an expression for the macroscopic flux of species  $i$ ,

$$\bar{\mathbf{J}}_i = -\bar{C}_i^0 b_i \langle \nabla \tilde{\mu}_i \rangle, \quad (26)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_i = -\bar{C}_i^0 b_i \frac{\phi_{sw}}{\alpha_w} \nabla \tilde{\mu}_i. \quad (27)$$

From here, we will drop the bars on the volume-average thermodynamic forces and fluxes at the macroscopic scale to simplify the notations. The total current density (expressed in  $\text{A m}^{-2}$ ) is given by

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{J}_i, \quad (28)$$

$$\mathbf{J} = - \sum_{i=1}^N q_i \bar{C}_i^0 b_i \frac{\phi_{sw}}{\alpha_w} k_B T \nabla \ln \bar{C}_i + \bar{\sigma}_w \frac{\phi_{sw}}{\alpha_w} \mathbf{E}, \quad (29)$$

where  $\bar{\sigma}_w$  (in  $\text{S m}^{-1}$ ) is the electrical conductivity of the pore water of the clay rock, which is defined by

$$\bar{\sigma}_w = - \sum_{i=1}^N q_i^2 \bar{C}_i^0 b_i, \quad (30)$$

and  $\mathbf{E} = -\nabla \psi$  is the macroscopic electrical field. Note that because of the electrostatic influence of the diffuse layer upon the concentrations of the ionic species in the micropores of the material, the electrical conductivity of the pore water differs from the electrical conductivity of the water in local equilibrium with the medium (see discussions in [34,35]). The first term of the right-hand side of Eq. (29) represents the contribution to the electrical current density due to the diffusion of the charge carriers.

In the case where there is no gradient in the concentration of the ionic species, the total current density reduces to the classical Ohm's law,

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (31)$$

where  $\sigma$  (in  $\text{S m}^{-1}$ ) is the DC electrical conductivity of the porous material. From Eqs. (29) and (31), the electrical conductivity of the porous material is related to the electrical conductivity of the pore water by

$$\sigma = \bar{\sigma}_w \frac{\phi_{sw}}{\alpha_w}. \quad (32)$$

The electrical conductivity of a partially water-saturated porous rock is commonly related to the water saturation by the so-called first and second Archie's law [40,41],

$$\sigma = \bar{\sigma}_w s_w^n \phi^m, \quad (33)$$

where  $m$  and  $n$  are the first and second Archie's exponents. The exponent  $m$  is commonly called the cementation exponent and  $n$  is called the saturation exponent [40]. Usually in the absence of measurements of these parameters, one assumes that  $m \approx n \approx 2$  [40]. In addition,  $F = \phi^{-m}$  is called the electrical formation factor. This terminology, while initiated in the context of the petroleum engineering community (e.g., [22,40,42–44]), is now widely accepted in various fields including geohydrology, petrophysics, material sciences, and geochemistry (e.g., [6,15,17,45–47]).

A comparison between Eqs. (32) and (33) reveals that the term  $\phi s_w / \alpha_w$  in Eq. (32) is equivalent to the term  $s_w^n / F$  in Eq. (33). As the formation factor is equal to the tortuosity of the pore space divided by the porosity ( $F = \alpha / \phi$ ), we obtain the following relationship between the tortuosity of the water phase and the tortuosity of the pore space:  $\alpha_w = s_w^{1-n} \alpha$ . If  $n \approx 2$ , we obtain  $\alpha_w \approx \alpha / s_w$ , which is identical to Eq. (96) of [15].

We expect that there exists a critical water saturation at which the water phase is no longer connected at the scale of a representative elementary volume in a clay rock, this happens when the tactoids are partially water-saturated while the porosity between the tactoids is filled with the nonwetting phase. When the water saturation reaches this critical water saturation, the tortuosity goes to infinity and the transport of the ionic species through the pore water is not longer possible. To account for this phenomenon, it is necessary to introduce a percolation threshold in the expression for the tortuosity of the water phase, which can be written as a function of the saturation of water and the tortuosity of the pore space according to  $1/\alpha_w = (s_w - s_w^c)^p / \alpha$  when  $s_w \geq s_w^c$  and  $1/\alpha_w = 0$  when  $s_w \leq s_w^c$ , where  $p$  is a percolation exponent and  $s_w^c$  a percolation threshold (e.g., [13,15,48]). In this case, the physics of homogenization cannot provide a value for the exponent  $p$  because the notion of a representative elementary volume ceases to be meaningful. Only the physics of percolation can provide the value of  $p$  (see [13,49]). However, the relationship  $\alpha / \alpha_w \approx (s_w - s_w^c)^{n-1}$  when  $s_w \geq s_w^c$  and  $\alpha / \alpha_w = 0$  when  $s_w \leq s_w^c$  usually provides quite a good representation of the effect of saturation on the tortuosity of the water phase even in the vicinity of the percolation threshold (see [44]).

Using the equivalence between  $\phi s_w / \alpha_w$  and  $s_w^n / F$ , the total current density  $\mathbf{J}$ , given by Eq. (29), can be written as

$$\mathbf{J} = - \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i} \nabla \mu_i^c + \sigma \mathbf{E}, \quad (34)$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (35)$$

$$\sigma_i = q_i^2 b_i \bar{c}_i^0 \frac{(s_w - s_w^c)^n}{F}, \quad (36)$$

where  $\mu_i^c$  is the chemical potential of species  $i$  and  $\sigma_i$  is the contribution of species  $i$  to the electrical conductivity  $\sigma$  of the porous material.

The Hittorf numbers of the ionic species  $i$  (dimensionless) are defined by  $T_i = \sigma_i / \sigma$ . From this definition, the sum of all the Hittorf numbers of a solution is equal to one (the Hittorf number of a ionic species  $i$  represents the fraction of electrical current conveyed by this species during electromigration; see [21,45–47,50]). When the total electrical current density is equal to zero, the electrical field associated with a gradient of the concentration of the ionic species is given by (e.g., [45–47])

$$\mathbf{E} = \sum_{i=1}^N \frac{T_i}{q_i} \nabla \mu_i^c. \quad (37)$$

This electrical field is known as the diffusion or membrane (electrostatic) potential (e.g., [4,16,21,22,51,52]).

We now analyze the total diffusive flux of the ions, defined by

$$\mathbf{J}_d = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{J}_i, \quad (38)$$

$$\mathbf{J}_d = - \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i^2} \nabla \mu_i^c + \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i} \mathbf{E}. \quad (39)$$

For a binary symmetric electrolyte, the diffusion flux of the salt is given by  $\mathbf{J}_d = (1/2)(\mathbf{J}_{(+)} + \mathbf{J}_{(-)})$  (e.g., [1,43–47]). Two alternative definitions for the mean chemical potential of the pore water are [35]

$$\nabla \mu_w = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i^2} \nabla \mu_i^c / \left( \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i^2} \right), \quad (40)$$

$$\nabla \mu_w = \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i} \nabla \mu_i^c / \left( \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i} \right). \quad (41)$$

In the case in which these definitions provide similar values for the mean chemical potential of the pore water, the constitutive equations are

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ N \mathbf{J}_d \end{bmatrix} = - \bar{\bar{L}} \begin{bmatrix} \nabla \psi \\ \nabla \mu_w \end{bmatrix}, \quad (42)$$

$$\bar{\bar{L}} = \begin{bmatrix} \sigma & \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i} \\ \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i} & \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{q_i^2} \end{bmatrix}, \quad (43)$$

and  $\bar{\bar{L}} = \bar{\bar{L}}^T$ . Diffusion and electromigration of the ions though a porous material are irreversible phenomena. The symmetry of  $\bar{\bar{L}}$  corresponds to the so-called Onsager reciprocity that is required to ensure that the dissipation of the system remains positive over time in the vicinity of thermodynamic equilibrium [1,5,45–47].

Equations (42) and (43) are the constitutive equations. Despite the fact that these equations were derived for steady-state conditions, the material properties entering these equations should remain unchanged under non-steady-state conditions to solve a general diffusion problem, Eqs. (42) and (43) are combined with continuity equations for the various species existing

in the pore water of the porous material, in which source and sink terms represents adsorption and desorption onto the mineral surface. Application of the present theory to multi-ionic diffusion is outside the scope of the present paper, which is focused on showing the influence of the water saturation upon the material properties entering into the constitutive equations. However, we show in the next section that the present model can be used to explain available experimental data obtained under steady-state conditions for nonreacting species.

#### 4. Applications

While the model developed above is very general and applies to a multicomponent solution, its simplification to a simple supporting electrolyte will be used below to explain in detail the influence of water saturation upon the diffusion of the ions in the interconnected porosity. Therefore, we write the diffusion model developed in Section 3 for the specific case of a binary symmetric 1:1 electrolyte ( $q_{(\pm)} = \pm e$ ,  $N = 2$ ). In this situation, the system of equation describing the spreading of the ions through the connected porosity of a clay rock is

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ 2\mathbf{J}_d \end{bmatrix} = -\bar{L} \begin{bmatrix} \nabla\psi \\ \nabla\mu_w \end{bmatrix}, \quad (44)$$

$$\nabla \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{J}_d \end{bmatrix} = -\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} 0 \\ s_w C_w \phi \end{bmatrix}, \quad (45)$$

$$\bar{L} = - \begin{bmatrix} \sigma & \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \\ \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) & \frac{1}{2e}(\sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}) \end{bmatrix}, \quad (46)$$

where  $\sigma = \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}$  is the DC electrical conductivity of the medium and  $C_w$  is the salinity. From Eqs. (44) and (46), the diffusion flux is given by

$$2\mathbf{J}_d = - \left( \frac{\sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}}{e^2} \right) \nabla\mu_w - \left( \frac{\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}}{e} \right) \nabla\psi. \quad (47)$$

In addition, when the total current density is equal to zero (global electroneutrality),  $\mathbf{J} = 0$ , the electrical field is given by

$$-\nabla\psi = \left( \frac{\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}}{e\sigma} \right) \nabla\mu_w. \quad (48)$$

Using  $\nabla\mu_w = k_B T \nabla \ln C_w$  and combining Eqs. (47) and (48), the diffusion flux is written in a form corresponding to Fick's first law of diffusion,

$$\mathbf{J}_d = -D \nabla C_w, \quad (49)$$

$$D = \frac{2k_B T}{e^2 C_w} T_{(+)} T_{(-)} \sigma, \quad (50)$$

where  $T_{(-)} = 1 - T_{(+)}$  and  $D$  is the (macroscopic) diffusion coefficient of the salt (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) entering the macroscopic Fick's law operating at the scale of a representative elementary volume of the material [45–47]. While Eq. (50) could appear surprising to some readers, we show in Appendix A that it reduces to a set of well-known formulae under the restrictive assumption that the influence of the electrical double layer can be neglected. Our model therefore embodies a previous modeling approach plus the effect of the electrostatic field.

To determine the influence of water saturation on the diffusion coefficient, we need to determine the effect of the saturation upon the Hittorf number of the cation and the electrical conductivity of the medium. Following [23] and using Eqs. (35) and (36), the Hittorf number of the cation and the electrical conductivity are given by

$$T_{(+)} = \frac{\beta_{(+)}(\sqrt{1+R^2} + R)}{\beta_{(+)}(\sqrt{1+R^2} + R) + \beta_{(-)}(\sqrt{1+R^2} - R)}, \quad (51)$$

$$\sigma = (s_w - s_w^c)^n \frac{e C_w}{F} \left[ \beta_{(+)}(\sqrt{1+R^2} + R) + \beta_{(-)}(\sqrt{1+R^2} - R) \right], \quad (52)$$

where  $\beta_{(\pm)}$  are the mobilities of the cation and anion in water. The effect of the water saturation upon the dimensionless number  $R$  is (see [27,28])

$$R \equiv \frac{\bar{Q}_V^0}{2e C_w} s_w^{-1}. \quad (53)$$

This dimensionless number  $R$  represents the ratio of the excess charge density in the pore space of the clay rock to the total charge density of a solution in a reservoir in local equilibrium with the pore space of the clay rock. Low values of this parameter mean that the effect of the diffuse layer can be neglected, while high values of  $R$  mean that the rock behaves as a perfect membrane.

We first discuss the model in the limit  $R \ll 1$ , which corresponds to the case where the influence of the electrical double layer can be totally neglected. From Eq. (50) and Appendix A, we show that the (macroscopic) diffusivity of a binary salt  $D$  is connected to the diffusion coefficient of the salt in water  $D_w$  by

$$D = D_w \frac{s_w^n}{F}, \quad (54)$$

$$D = D_w s_w^n \phi^m, \quad (55)$$

which is similar to the second Archie's law for the diffusion coefficient.

Before testing Eq. (55) against available experimental data, it is important to note that a number of authors define the diffusion coefficient, under unsaturated conditions, using the equation

$$\mathbf{J}_d = -\theta D^* \nabla C_w, \quad (56)$$

where  $\theta$ , the water content, is given by Eq. (2) and  $D^*$  is the effective diffusion coefficient. Therefore, from Eqs. (49), (55), and (56), the experimental macroscopic diffusion coefficient  $D^*$  reported in experimental works is given by

$$s_w \phi D^* = D_w s_w^n \phi^m, \quad (57)$$

$$D^* = D_w s_w^{n-1} \phi^{m-1}. \quad (58)$$

Introducing  $s_w^c$ , the percolation threshold discussed in Section 3.2, yields

$$D^* = D_w (s_w^c - s_w)^{n-1} \phi^{m-1}. \quad (59)$$

From Eq. (54) and (59), we can also easily express the experimental diffusion coefficient in unsaturated conditions,  $D^*$ ,

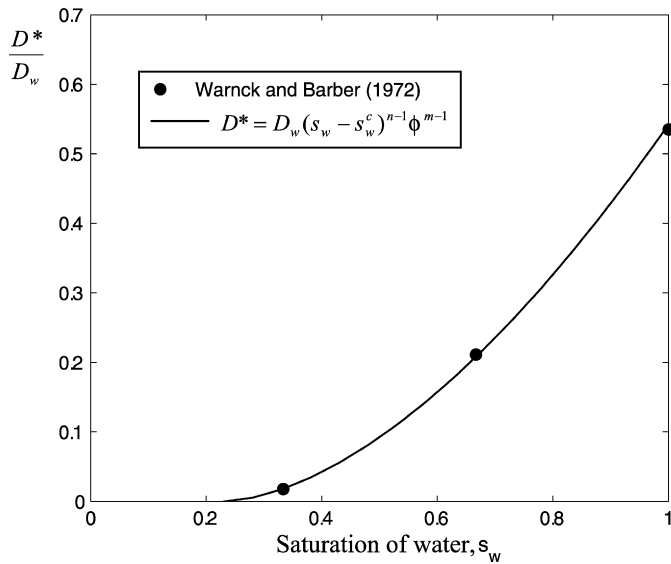


Fig. 2. Diffusion of  $^{36}\text{Cl}^-$  in a sandy loam at different relative saturations of the water phase (experimental data from [54], silty clay loam).

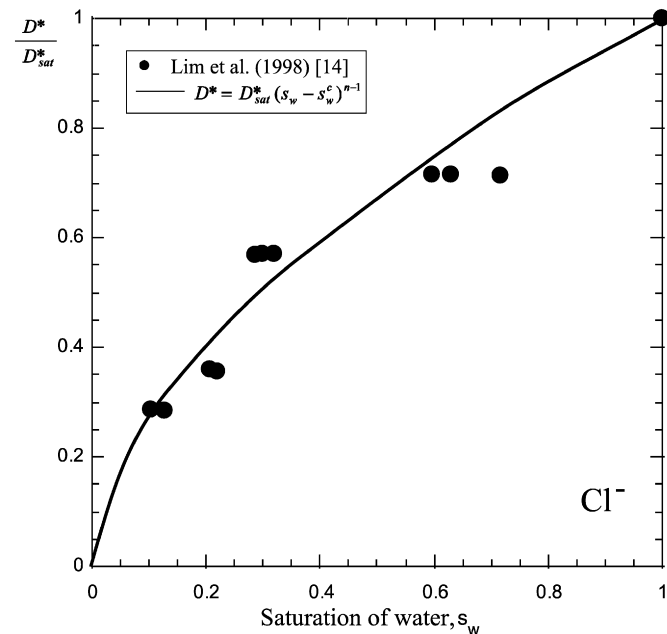


Fig. 3. Diffusion of  $\text{Cl}^-$  in a sand at different saturations of the water phase (experimental data from [14]). The plain line corresponds to the best fit using the power-law function discussed in the main text with  $n = 1.6$ . Note the curvature of the trend is different from those shown in Figs. 1 and 2 because here  $n - 1 < 1$  ( $n = 2$  corresponds to a straight line).

as a function of its value at saturation,  $D_{\text{sat}}^*$ . This yields

$$D^* = D_{\text{sat}}^* (s_w^c - s_w)^{n-1}. \quad (60)$$

We first analyze the data by Rowell et al. [53], who studied diffusion between two half-cells of the synthetic isotope  $^{36}\text{Cl}^-$  in a sandy loam with porosity  $\phi = 0.40$ . A best fit ( $r = 0.995$ ) of Eq. (59) with their experimental results yields  $s_w^c = 0.10$ ,  $n = 2.5$ , and  $m = 1.6$  (Fig. 1). We also analyzed the data of Warncke and Barber [54], who performed measurements with one half-cell with exchange resin paper using samples of silty

clay loam and  $^{36}\text{Cl}^-$ . A best fit of Eq. (59) with their experimental results yields  $s_w^c = 0.23$ ,  $n = 2.7$ , and  $m = 1.3$  (see Fig. 2). For loamy carbonates with low clay contents, Hagrey et al. [55] obtained  $n = 2.1$  with resistivity measurements. We also compare the model to the experimental data from Lim et al. [14] using a sand. A comparison between the model and the diffusion data of a nonreacting species,  $\text{Cl}^-$ , is shown in Fig. 3. A best fit ( $r = 0.98$ ) of the data with Eq. (60) yields  $s_w^c = 0$  and  $n = 1.6$  (see Fig. 3). This is consistent with the fact that for clay-free rough sand packs, [56] found  $m = n = 1.7$  from resistivity measurements. Experimental data with independent evaluation of  $m$  and  $n$  with both resistivity and diffusion data are needed to confirm our model.

We consider now the case where the influence of the double layer cannot be neglected. Unfortunately, there is no experimental data to test our model. We perform a simulation for the Callovo–Oxfordian clay rock discussed in [8–11]. The solution in contact with the clay is assumed to be a sodium chloride (NaCl) solution ( $\beta_{(+)} = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  and  $\beta_{(-)} = 8.47 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ). The volumetric charge density of the counterions contained in the microporosity of the Callovo–Oxfordian clay rock  $\bar{Q}_V^0$  is given by  $\bar{Q}_V^0 = (1 - f_Q) Q_V^0$ , where  $f_Q$  represents the fraction of the countercharge located in the Stern layer [34] and  $Q_V^0$  is the total charge density of counterions per unit pore volume, at saturation, of the clay rock,

$$Q_V^0 = \rho_g \frac{1 - \phi}{\phi} \text{CEC}, \quad (61)$$

where the CEC is the cation exchange capacity of the clay minerals. We use the following parameters for the Callovo–Oxfordian argillite investigated [8–11,34]:  $m = 1.95$ ,  $\phi = 0.16$  (and therefore  $F = 34$ ),  $\text{CEC} = 0.18 \text{ meq g}^{-1}$ ,  $\rho_g = 2700 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $n = 2$ , and  $s_w^c = 0.10$ . According to the calculations made recently by Leroy et al. [34],  $f_Q = 0.94$  as a mean value. In Fig. 4, we investigate the influence of the water saturation upon the diffusion coefficient, the bulk electrical conductivity, and the Hittorf numbers for different salinities. The decrease of the saturation of the water phase in the clay rock leads to a strong decrease of the diffusion coefficient and electrical conductivity of the medium. The model predicts a decrease by a factor of 4 of the diffusion coefficient of the salt when the saturation of the water phase decreases from 100% to 60%. However, it is clear that the decrease of the diffusion coefficient with the saturation is more related to the effect of the saturation upon the tortuosity of the water phase than to the electrical field resulting from charge separation. Indeed, the decrease of the diffusivity with the saturation is nearly independent on the salinity.

## 5. Conclusions

In this paper, we have volume-averaged the local Nernst–Planck equation to determine the effective diffusion coefficients of a multicomponent electrolyte with some ionic species diffusing through an unsaturated clay rock. The diffusion of the ionic species is controlled by the tortuosity of the water phase, which



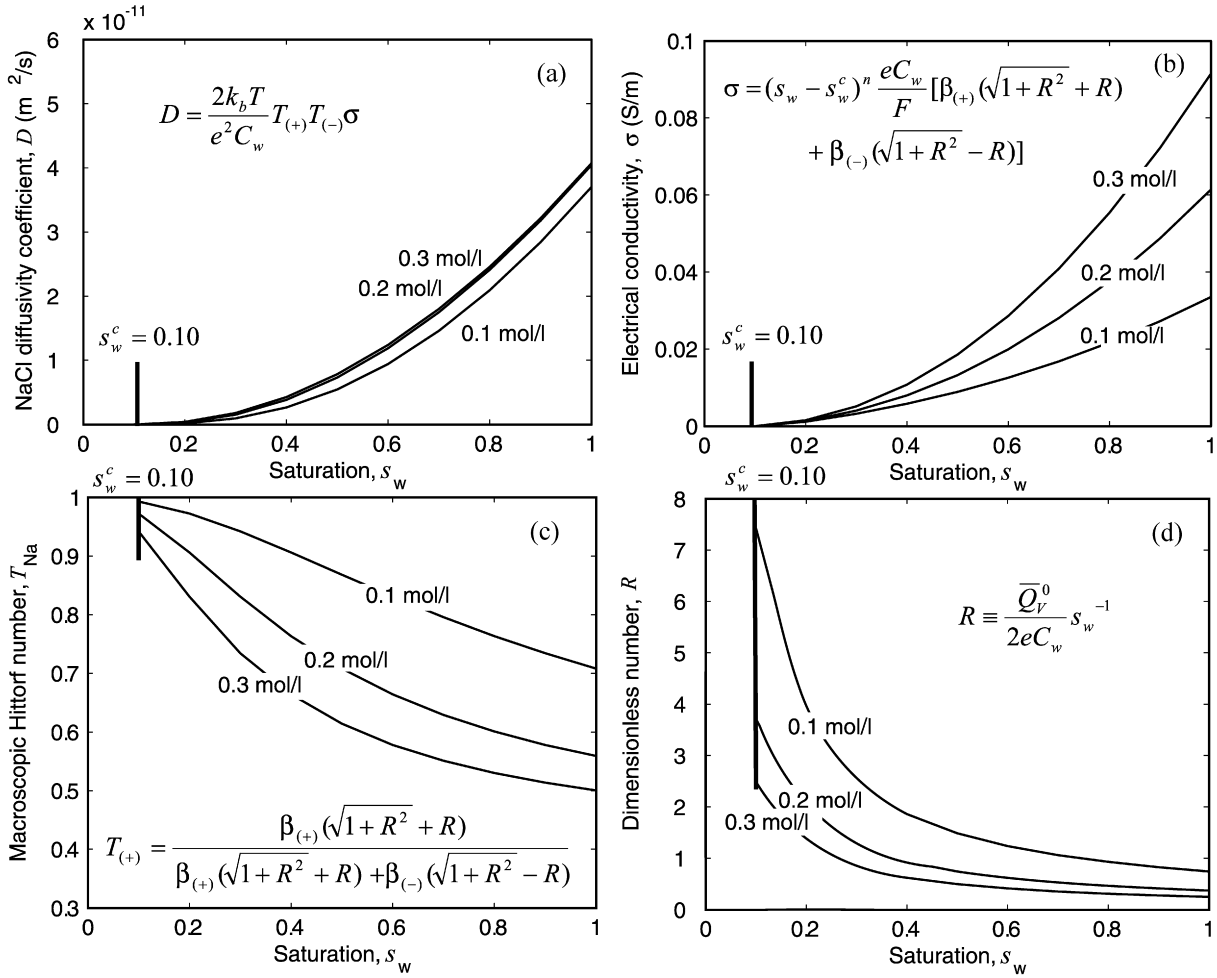


Fig. 4. Influence of the saturation upon the material properties of the Callovo–Oxfordian clay rock for different values of the salinity  $C_w$ . (a) Influence of the saturation upon the diffusion coefficient of NaCl. (b) Influence of the saturation upon the bulk electrical conductivity. (c) Influence of the saturation upon the macroscopic Hittorf numbers. (d) Influence of the saturation upon the dimensionless number  $R$ .

depends on both the electrical formation factor and the saturation of the water phase. The diffusion of the ionic species depends also on the excess of electrical charge in the pore water, which counterbalances the charge deficiency of the interface between the minerals and the pore water. Application of the model to the diffusion of a nonreacting species agrees with available experimental data. A simulation for a clay rock indicates that the influence of the electrical field is relatively weak.

### Acknowledgments

This work is supported by the French National Research Council (CNRS), the ANR (Projet “POLARIS”), the GDR-FORPRO, and the French National Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA) (Scott Altmann and Daniel Coelho). Joël Lancelot is thanked for his support through the GDR FORPRO and Claude Doussan for fruitful discussions. A. Revil strongly thanks Terry Young for his support at CSM. The Ph.D. thesis of D. Jougnot is supported by ANDRA. This is Contribution FORPRO 2007/01A.

### Appendix A

#### A.1. Diffusion in the water phase

In this section, we demonstrate that Eq. (50), for the diffusion coefficient of a salt through the water phase of a charged material, reduces, in the absence of the diffuse layer, to an equation that is well known in the literature. We start with Eq. (50),

$$D = \frac{2k_B T}{e^2 C_w} T_{(+)} T_{(-)} \sigma. \quad (\text{A.1})$$

Equation (A.1) can be written in the following form using the definitions of the Hittorf numbers,  $T_i = \sigma_i / \sigma$  and Eq. (35):

$$D = \frac{2k_B T}{e^2 C_w} \frac{\sigma_{(+)} \sigma_{(-)}}{\sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}}. \quad (\text{A.2})$$

From Eq. (36), the ionic contributions to the electrical conductivity are

$$\sigma_{(\pm)} = e \beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}^0 \frac{s_w^n}{F}. \quad (\text{A.3})$$

In the case where there is no diffuse layer,  $\bar{C}_{(\pm)}^0 = C_{(\pm)}^0$  (the concentrations of the ionic species in the pore water of the clay

rock are equal to the concentrations of the ions in a reservoir locally in equilibrium with the porous medium). In addition, for a binary symmetric 1:1 electrolyte, we have  $C_{(\pm)}^0 = C_w$ , where  $C_w$  is the salinity. From Eqs. (A.2) and (A.3) and the relationship between the mobilities  $\beta_{(\pm)}$  and the diffusivities of the ions in the pore water  $D_{(\pm)}^f = (k_b T/e)\beta_{(\pm)}$  (the Nernst–Einstein relationships), we obtain a generalized Nernst–Hartley equation,

$$D = \frac{2D_{(+)}^f D_{(-)}^f \frac{s_w^n}{F}}{D_{(+)}^f + D_{(-)}^f} \quad (\text{A.4})$$

In Eq. (4), we recognize immediately the electrodiffusivity of the salt in the pore water solution given by the Nernst–Hartley equation,

$$D_w = \frac{2D_{(+)}^f D_{(-)}^f}{D_{(+)}^f + D_{(-)}^f}, \quad (\text{A.5})$$

which goes back to Nernst, Robinson and Stokes, and Herved and Owen (see [4]). From Eqs. (A.4) and (A.5), the diffusion coefficient is given by

$$D = D_w \frac{s_w^n}{F}. \quad (\text{A.6})$$

At saturation, this equation yields

$$D_{\text{sat}} = D_w \frac{1}{F}, \quad (\text{A.7})$$

where  $F = \alpha/\phi$  ( $\alpha$  is the tortuosity of the interconnected pore space) (see [57–60]). For a sand,  $F \approx \phi^{-m}$  with  $m = 1.6 \pm 0.3$  depending on the shape of the grains (e.g., [36]).

## A.2. Diffusion in the gas phase

We can also derive a relationship for the diffusion coefficient of a molecule in the nonwetting phase, which is assumed to be air. Using the same arguments than to derive the tortuosity of the water phase as a function of the tortuosity of the pore space, we can derive the tortuosity of the nonwetting phase  $\alpha_n$  as a function of the tortuosity of the pore space. This yields

$$\alpha_n \approx \alpha/(1 - s_w), \quad (\text{A.8})$$

and therefore  $\alpha_n \approx \phi^{1-m}/(1 - s_w)$ . By using  $m = 1.5$  (for spherical particles), this yields  $\alpha_n \approx s_g^{-1}\phi^{-1/2}$ . This can be compared with the empirical expressions given by Millington [61],  $\alpha_n \approx s_g^{-7/3}\phi^{-1/3}$ , and Moldrup et al. [62],  $\alpha_n \approx s_g^{-3/2}\phi^{-1/2}$ . If we consider Eq. (A.8), we can write the effective diffusivity of a gas in the air phase as

$$D^* = \frac{D_n}{\alpha_n} = \frac{D_n}{\alpha}(1 - s_w), \quad (\text{A.9})$$

where  $D_n$  is the diffusion coefficient of the molecule in air. This is in agreement with the formula given by Currie [63] and used by Ball [64] and Epstein [39] (see also [65]).

## References

- [1] I. Michaeli, O. Kedem, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1185–1190.
- [2] S. Whitaker, *Adv. Heat Transfer* 13 (1977) 119–203.
- [3] S. Whitaker, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 13 (1967) 420–427.
- [4] R.E. McDuff, R.A. Ellis, *Am. J. Sci.* 279 (1979) 666–675.
- [5] J.J. Nitao, J. Bear, *Water Resour. Res.* 32 (1996) 225–250.
- [6] K.A. Snyder, J. Marchand, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1837–1845.
- [7] E. Gaucher, C. Robelin, J.M. Matray, G. Negrel, Y. Gros, J.F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassabagnere, A. Bouchet, *Phys. Chem. Earth* 29 (2004) 55–77.
- [8] J. Gonçalves, S. Violette, J. Wendling, *J. Geophys. Res.* 109 (2004) B02110, doi:10.1029/2002JB002278.
- [9] A. Revil, P. Leroy, K. Titov, *J. Geophys. Res.* 110 (2005) B06202, doi:10.1029/2004JB003442.
- [10] J. Delay, A. Trouiller, J.-M. Lavanchy, C. R. Géosci. 338 (2006) 12–13, 815–823.
- [11] A. Trouiller, C. R. Géosci. 338 (2006) 12–13, 892–907.
- [12] S. Geiger, T. Driesner, C.A. Heinrich, S.K. Matthäi, *Transport Porous Media* 63 (2006) 399–434.
- [13] A.G. Hunt, R.P. Ewing, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67 (2003) 1701–1702.
- [14] P.C. Lim, S.L. Barbour, D.G. Fredlund, *Can. Geotech. J.* 35 (1998) 811–827.
- [15] O. Samson, E.J. Marchand, K.A. Snyder, J.J. Beaudoin, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 141–153.
- [16] A. Revil, M. Darot, P.A. Pezard, *Geophys. Res. Lett.* 23 (15) (1996) 1989–1992.
- [17] K.A. Snyder, *Concrete Sci. Eng.* 3 (12) (2001) 216–224.
- [18] M. Masi, D. Colella, G. Radaelli, L. Bertolini, *Cem. Concr. Res.* 27 (10) (1997) 1591–1601.
- [19] O. Truc, J.P. Ollivier, L.O. Nilsson, *Mater. Struct.* 33 (2000) 566–573.
- [20] O. Truc, J.P. Ollivier, M. Carcasses, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 217–226.
- [21] E.C. Thomas, *J. Pet. Technol.* 259 (1976) 1087–1096.
- [22] P.N. Sen, *Geophysics* 56 (1991) 461–471.
- [23] A. Revil, P. Leroy, *J. Geophys. Res.* 109 (2004) B03208, doi:10.1029/2003JB002755.
- [24] A. Revil, P. Leroy, K. Titov, *J. Geophys. Res.* 110 (2005) B06202, doi:10.1029/2004JB003442.
- [25] P. Leroy, A. Revil, D. Coelho, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (1) (2006) 248–255.
- [26] J. Gonçalves, P. Rousseau-Gueutin, A. Revil, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 92–99.
- [27] N. Linde, D. Jougnot, A. Revil, S.K. Matthäi, T. Arora, D. Renard, C. Doussan, *Geophys. Res. Lett.* 34 (3) (2007) L03306, doi:10.1029/2006GL028878.
- [28] A. Revil, N. Linde, A. Cerepi, D. Jougnot, S. Matthäi, S. Finsterle, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (1) (2007) 315–327, doi:10.1016/j.jcis.2007.03.037.
- [29] A. Bolève, A. Revil, F. Janod, J.L. Mattiuzzo, A. Jardani, *Hydrol. Earth System Sci.* 11 (2007) 1–11.
- [30] T.E. Eriksen, M. Jansson, Report SKB-TR-96-16 (1996).
- [31] T. Cole, G. Bidoglio, M. Soupioni, M. O’Gorman, N. Gibson, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (3) (2000) 385–396.
- [32] A. Revil, H. Schwaeger, L.M. Cathles, P. Manhardt, *J. Geophys. Res.* 104 (B9) (1999) 20,033–20,048.
- [33] J.F. Pankow, *Aquatic Chemistry Concepts*, Lewis Publishers, Chelsea, 1994.
- [34] P. Leroy, A. Revil, S. Altmann, C. Tournassat, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 (5) (2007) 1087–1097, doi:10.1016/j.gca.2006.11.009.
- [35] A. Revil, N. Linde, *J. Colloid Interface Sci.* 302 (2006) 682–694.
- [36] G.W. Horgan, *Geoderma* 88 (1999) 55–71.
- [37] P.C. Carman, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 15 (1937) 150–156.
- [38] P.C. Carman, *Flow of Gases Through Porous Media*, Butterworths, London, 1956.
- [39] N. Epstein, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 777–779.
- [40] G.E. Archie, *Trans. AIME* 146 (1942) 54–61.
- [41] M. Williams, *Trans. AIME* 189 (1950) 295–308.

- [42] M.H. Waxman, L.J.M. Smits, *Soc. Pet. Eng. J.* 8 (1968) 107–122.
- [43] J.W. Neasham, in: *SPE 62nd Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE Paper 6858, 1977.
- [44] Devarajan S., E. Toumelin, C. Torres-Verdín, in: *47th Annual Logging Symposium*, Vera Cruz, Mexico, June 4–7, 2006, Society of Petrophysicists and Well Log Analysts (SPWLA), 9 pp.
- [45] A. Revil, P.W.J. Glover, *Phys. Rev. B* 55 (3) (1997) 1757–1773.
- [46] A. Revil, *J. Colloid Interface Sci.* 212 (1999) 503–522.
- [47] A. Revil, H. Schwaeger, L.M. Cathles, P. Manhardt, *J. Geophys. Res. B* 104 (9) (1999) 20,033–20,048.
- [48] A. Revil, *Geophys. J. Int.* 151 (3) (2002) 944–949.
- [49] J. Tobochnik, D. Laing, G. Wilson, *Phys. Rev. A* 41 (6) (1990) 3052–3058.
- [50] L.J.M. Smits, J. Duyvis, *Phys. Chem.* 70 (1966) 2747–2753.
- [51] Y. Kobatake, Y. Toyoshima, N. Takeguchi, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1187–1193.
- [52] P. Henry, S. Bourlange, *Earth Planet. Sci. Lett.* 219 (2004) 129–145.
- [53] D.L. Rowell, M.W. Martin, P.H. Nye, *J. Soil Sci.* 18 (1967) 204–222.
- [54] D.D. Warncke, S.A. Barber, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36 (1972) 39–42.
- [55] S.A. Hagrey, U. Werban, R. Meissner, W. Rabbel, A. Ismaeil, *Workshop: Water Use of Woody Crops: Hydrogeophysics of Soils and Trees*, Ilhavo, Portugal, 20th–21th May 2004 (2004), pp. 1–11.
- [56] A. Turesson, *J. Appl. Geophys.* 58 (2006) 99–111.
- [57] R.A. Greencorn, D.P. Kessler, *Transfer Operations*, McGraw–Hill, New York, 1972, 548 pp.
- [58] Y.-H. Li, S. Gregory, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38 (1974) 703–714.
- [59] R.A. Greencorn, *Flow Phenomena in Porous Media: Fundamentals and Applications in Petroleum, Water, and Food Production*, Dekker, New York, 1983, 550 pp.
- [60] N. Iversen, B.B. Jorgensen, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 571–578.
- [61] R. Millington, *J. Sci.* 130 (1959) 100–102.
- [62] P. Moldrup, T. Olesen, J. Gamst, P. Schjønning, T. Yamaguchi, D.E. Rolston, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000) 1588–1594.
- [63] J.A. Currie, *Brit. J. Appl. Phys.* 11 (1960) 318–324.
- [64] B.C. Ball, *J. Soil Sci.* 32 (1981) 465–481.
- [65] P.A. Domenico, F.W. Schwartz, *Physical and Chemical Hydrology*, Wiley, New York, 1997, 506 pp.

### 3.5.3. Conclusion de l'article et perspectives

Le modèle de diffusion ionique en conditions de saturation partielle présenté dans cet article est une approche semi-empirique pour décrire les mécanismes de diffusion en fonction de la saturation. Il s'ajuste bien aux données expérimentales issues de la littérature. Les paramètres d'ajustement ( $F$  ou  $m$  et  $n$ ) pour ces données de diffusion ionique correspondent très bien aux valeurs mesurées électriquement sur des matériaux similaires lors de précédentes études. Il serait néanmoins très intéressant de confirmer l'interopérabilité des paramètres utilisés ( $F$  ou  $m$  et  $n$ ) en réalisant sur un même échantillon des mesures de coefficient de diffusion et de conductivité électrique (en les interprétant avec l'approche proposée dans le chapitre suivant). De la même manière, il serait très intéressant de comparer les futures données expérimentales de diffusion dans les argilites du COx en conditions de saturation partielle avec le modèle que nous proposons. De telles mesures sont actuellement réalisées par le CEA pour des saturations supérieures à 0.85, dans le cadre du Groupement de Laboratoire Transfert piloté par l'Andra. Pour ces expérimentations, la saturation est contrôlée par des méthodes osmotiques, l'activité de l'eau dans la solution au contact avec les échantillons étant diminuée par une forte concentration de macromolécules (polyéthylène glycol). En attendant ces résultats, les paramètres du modèle ont pu être déterminés par d'autres méthodes (électriques, thermiques) sur des échantillons partiellement saturés. Leur détermination fait l'objet des chapitres qui suivent.

### **3.6. Conclusion**

Ce chapitre consacré aux phénomènes de diffusion dans les argilites du COx en conditions saturées et partiellement saturées montre que les modèles de transport que nous avons développés permettent, dans l'état actuel de nos connaissances, d'expliquer et de prévoir les phénomènes de transferts diffusifs couplés dans des milieux microporeux. Ces modèles sont basés sur l'interopérabilité de paramètres intrinsèques aux milieux poreux. Ainsi, les principaux paramètres pour prendre en compte la géométrie de l'espace poral et de la solution sont basés sur les deux lois d'Archie ( $F$  et  $n$ ) et sur la théorie de la percolation ( $s_w^c$ ), dont on verra plus loin que ce paramètre est aussi mesurable électriquement. De même, les paramètres géochimiques, tels que le potentiel de Donnan ( $\varphi_m$ ), peuvent être déterminés à partir du modèle de triple couche.

Le chapitre qui suit s'attachera à mettre en évidence l'interopérabilité de ces paramètres en vue de l'utilisation de méthodes électriques (la résistivité électrique et la polarisation provoquée spectrale) pour la caractérisation des phénomènes de transfert diffusif dans les argilites du COx partiellement saturées.

# Chapitre IV : La Polarisation Provoquée Spectrale dans les argilites du COx partiellement saturées

## 4.1. Introduction

La Polarisation Provoquée Spectrale (PPS) est une méthode électrique dont l'utilisation se développe à un nombre croissant de problématiques en géosciences de l'environnement. Ces dix dernières années, de nombreux auteurs ont mis en évidence des relations entre le signal mesuré par la PPS et des propriétés intrinsèques du milieu poreux (perméabilité, capacité d'échange cationique, et tortuosité). Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2, certains auteurs ont commencé à étudier l'EDZ des formations argileuses profondes avec cette méthode. Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les récentes avancées dans la théorie des phénomènes de polarisation des milieux poreux en domaine fréquentiel. Ensuite, nous présenterons le matériel et les méthodes utilisées durant cette thèse pour acquérir des données de PPS sur des échantillons d'argilites du COx. Enfin, nous présenterons l'article Jougnot et al. (2010) : « *Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: A mechanistic approach* » publié dans *Geophysical Journal International*.

## 4.2. Théorie sur la Polarisation Provoquée Spectrale

### 4.2.1. Définitions

L'une des difficultés dans la littérature concernant la Polarisation Provoquée Spectrale (PPS) est la diversité des appellations utilisées pour la décrire. La présente section a pour objectif de poser les définitions des paramètres de la théorie que nous nous proposons de développer ainsi que leurs représentations.

#### 4.2.1.1 Lois fondamentales :

La loi d'Ampère est l'une des quatre lois fondamentales de l'électromagnétisme définie par (Maxwell, 1892):

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (4.1)$$

où  $\mathbf{H}$  est l'intensité du champ magnétique (en  $\text{A m}^{-1}$ ),  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  la densité de courant de conduction (en  $\text{A m}^{-2}$ ) définie par la loi d'Ohm,  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$  le déplacement diélectrique (en  $\text{C m}^{-2}$ ) et  $t$  le temps (en s), avec  $\mathbf{E}$  le champ électrique (en  $\text{V m}^{-1}$ ). La conductivité électrique  $\sigma$  (en  $\text{S m}^{-1}$ ) et la permittivité diélectrique  $\epsilon$  (en  $\text{F m}^{-1}$ ) sont les deux paramètres qui peuvent être utilisés pour décrire la polarisation provoquée spectrale. On considère un champ électrique dépendant de la fréquence et défini dans le domaine complexe par :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t), \quad (4.2)$$

où  $\omega = 2\pi f$  est la fréquence angulaire (en  $\text{rad s}^{-1}$ ) qui se rapporte à la fréquence  $f$  (en Hz) et  $i$  défini par  $i^2 = -1$ . En reprenant l'équation 4.1, on peut définir la densité de courant totale  $\mathbf{J}'$  comme la somme d'un courant de conduction et d'un courant de déplacement :

$$\mathbf{J}' = (\sigma + i\omega\epsilon)\mathbf{E}, \quad (4.3)$$

où  $\sigma$  et  $\epsilon$  sont des scalaires complexes dépendant de la fréquence. Il existe deux conventions de signes pour ces paramètres. Nous utiliserons la convention de Fuller et Ward (1970) et Keller (1988):  $\sigma = \sigma' + i\sigma''$  et  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ . La seconde convention est proposée par Olhoeft (1979) :  $\sigma = \sigma' + i\sigma''$  et  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ , de façon à ce que tous les paramètres ( $\sigma'$ ,  $\sigma''$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) soient positifs. La densité de courant totale peut être réécrite telle que :

$$\mathbf{J}' = \sigma^* \mathbf{E}, \quad (4.4)$$

avec  $\sigma^* = \sigma_{eff} + i\omega\epsilon_{eff}$  la conductivité complexe. La conductivité effective,  $\sigma_{eff}$ , et la permittivité effective,  $\epsilon_{eff}$ , sont des scalaires réels dépendant de la fréquence, qui ont chacun une contribution issue de la conduction, et une autre de la polarisation, tels que :

$$\sigma_{eff} = \sigma' - \omega\epsilon'', \quad (4.5)$$

$$\epsilon_{eff} = \epsilon' + \frac{\sigma''}{\omega}. \quad (4.6)$$

Notons que  $-\omega\epsilon''$  est toujours positif.

#### 4.2.1.2 Les différents aspects de la polarisation provoquée spectrale :

Dans la suite de nos développements, nous parlerons de conductivité complexe,  $\sigma^*$ , ou de résistivité complexe,  $\rho^*$ , son inverse, défini par :

$$\rho^* = \frac{1}{\sigma^*}. \quad (4.7)$$

La conductivité complexe peut être décomposée en partie réelle (Re) et imaginaire (Im), ou bien en une amplitude,  $|\sigma^*|$ , et une phase,  $\varphi$  :

$$\sigma^* = \text{Re}(\sigma^*) + i\text{Im}(\sigma^*) = |\sigma^*| \exp(i\varphi). \quad (4.8)$$

L'amplitude et la phase sont respectivement définies par :

$$|\sigma^*| = \sqrt{\text{Re}(\sigma^*)^2 + \text{Im}(\sigma^*)^2}, \quad (4.9)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{\text{Im}(\sigma^*)}{\text{Re}(\sigma^*)}. \quad (4.10)$$

Ces propriétés sont valables pour  $\rho^*$  et il est intéressant de noter que sa phase est égale à celle de  $\sigma^*$ . Les parties réelles et imaginaires de ces deux paramètres peuvent être reliées par les deux formules qui suivent :

$$\text{Re}(\sigma^*) = \frac{1}{|\sigma^*|^2} \text{Re}(\rho^*) = \sigma_{eff} \quad (4.11)$$

$$\text{Im}(\sigma^*) = \frac{1}{|\sigma^*|^2} \text{Im}(\rho^*) = \omega\epsilon_{eff}. \quad (4.12)$$

Ces différentes définitions conduisent à différentes possibilités de représentations du signal de Polarisation Provoquée Spectrale.



### 4.2.1.3 Les différentes représentations du signal PPS :

Une autre difficulté concernant la polarisation provoquée spectrale, est la multiplicité des représentations utilisées dans la littérature. Cette difficulté tient à la complexité de représentation sur un seul graphique d'un spectre, en fréquence, de scalaires présentant une partie réelle et une partie imaginaire.

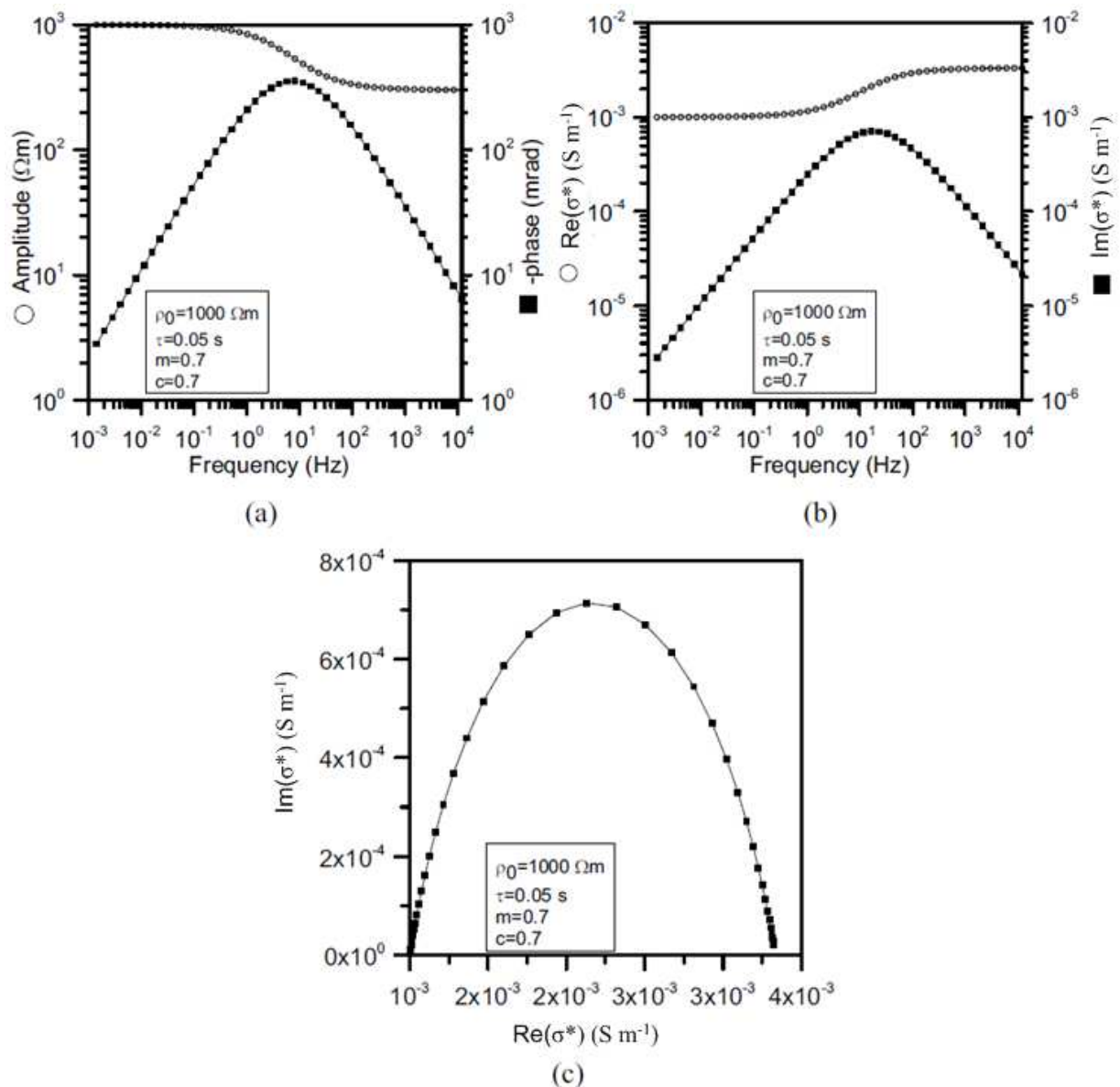


Figure 4-1 : Trois types de représentations du signal de PPS : (a) amplitude et phase en fonction de la fréquence, (b) partie réelle et partie imaginaire en fonction de la fréquence et (c) diagramme d'Argan (Ghorbani, 2007).

La figure 4-1 montre un signal de polarisation provoquée spectrale synthétique (entre 1 mHz et 1 kHz) proposé par Ghorbani (2007), et représenté sous trois formes différentes. La

fonction Cole-Cole utilisée pour créer ce signal synthétique sera développée plus loin. La première forme de représentation consiste en la décomposition du signal en amplitude,  $|\sigma^*|$  (ou  $|\rho^*|$ ), et phase,  $\varphi$  (Fig. 4-1a). Par convention, la phase est représentée négativement  $-\varphi$  et en mrad. La deuxième forme représente les parties réelles  $\text{Re}(\sigma^*)$  et imaginaires  $\text{Im}(\sigma^*)$  du signal en fonction de la fréquence (Fig. 4-1b). De même que pour la phase, la partie imaginaire est aussi représentée par son opposé  $-\text{Im}(\sigma^*)$  afin de représenter des « pics » positifs dans le signal de polarisation provoquée spectrale. La troisième représentation courante est le diagramme d'Argand : il s'agit de représenter la partie imaginaire en fonction de la partie réelle (Fig. 4-1c). On notera que les valeurs dans le diagramme d'Argand sont souvent normalisées par la valeur de la partie réelle à la fréquence la plus basse. Chacune de ces représentations présente des avantages et des inconvénients en fonction de ce qu'on veut illustrer.

## 4.2.2. Modèles empiriques

L'utilisation de modèles empiriques est en général la première approche utilisée pour reproduire les phénomènes physiques. Cette section en décrit les modèles les plus fréquemment utilisés pour la représentation mathématique des signaux de polarisation provoquée spectrale.

### 4.2.2.1 Le modèle Cole-Cole :

Le modèle le plus utilisé dans le domaine de la Polarisation Provoquée, *a fortiori* pour la PPS, est le modèle empirique proposé par Cole et Cole (1941) qui permet de représenter les fonctions  $\sigma^*(\omega)$  ou  $\varepsilon^*(\omega)$ . Ce modèle est une extension du modèle de relaxation de Debye défini pour la permittivité diélectrique complexe,  $\varepsilon^*$  :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon^\infty + \frac{\varepsilon^0 - \varepsilon^\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (4.13)$$

où les indices  $\infty$  et  $0$  indiquent respectivement les limites haute fréquence et DC ( $f = 0$  Hz) de la permittivité.  $\tau$  est le temps nécessaire à la relaxation de la polarisation dans le milieu. Dans le modèle de Debye, la distribution des temps de relaxation est un Dirac. En général, il existe toute une distribution de temps de relaxation continue. Le modèle Cole-Cole (C-C) introduit le paramètre empirique  $c$  afin de représenter cette distribution continue de temps de relaxation (Cole-Cole, 1941) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon^\infty + \frac{\varepsilon^0 - \varepsilon^\infty}{1 + (i\omega\tau)^c}. \quad (4.14)$$

Pelton et al. (1978) réécrivent le modèle Cole-Cole pour la résistivité et la conductivité complexe :

$$\rho^*(\omega) = \rho^0 \left[ 1 - m_c \left( 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^c} \right) \right], \quad (4.15)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma^0 \left[ 1 - m_c \left( 1 - \frac{(i\omega\tau)^c}{1 + (i\omega\tau)^c (1 - m_c)} \right) \right], \quad (4.16)$$

où  $m_c$  est la chargeabilité, qui peut être déterminée par :

$$m_c = \left( \frac{\rho^0 - \rho^\infty}{\rho^0} \right) = 1 - \frac{\sigma^0}{\sigma^\infty}. \quad (4.17)$$

La figure 4-1 illustre le modèle Cole-Cole pour les valeurs suivantes :  $\rho^0 = 10^3 \Omega \text{ m}$ ,  $\tau = 0,05 \text{ s}$ ,  $m_c = 0,7$  et  $c = 0,7$ .

Le modèle Cole-Cole utilise une distribution des temps nécessaires à la relaxation de la polarisation induite dans le milieu lors de la mesure. Cette fonction de distribution normalisée (distribution de probabilité) des temps de relaxation associée au modèle Cole-Cole (Cole et Cole, 1941 ; Bötcher et Bordewijk, 1978) est la suivante :

$$f(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin[\pi(c-1)]}{\cosh[c \ln(\tau/\tau_0)] - \cos[\pi(c-1)]}. \quad (4.18)$$

Cette distribution est symétrique pour  $\tau = \tau_0$  et se rapproche d'une distribution log-normale pour  $0,5 \leq c \leq 1,0$  (Fig. 4-2). On notera que  $c = 1,0$  est un Dirac (un temps de relaxation unique), ce qui correspond à la définition du modèle de Debye.

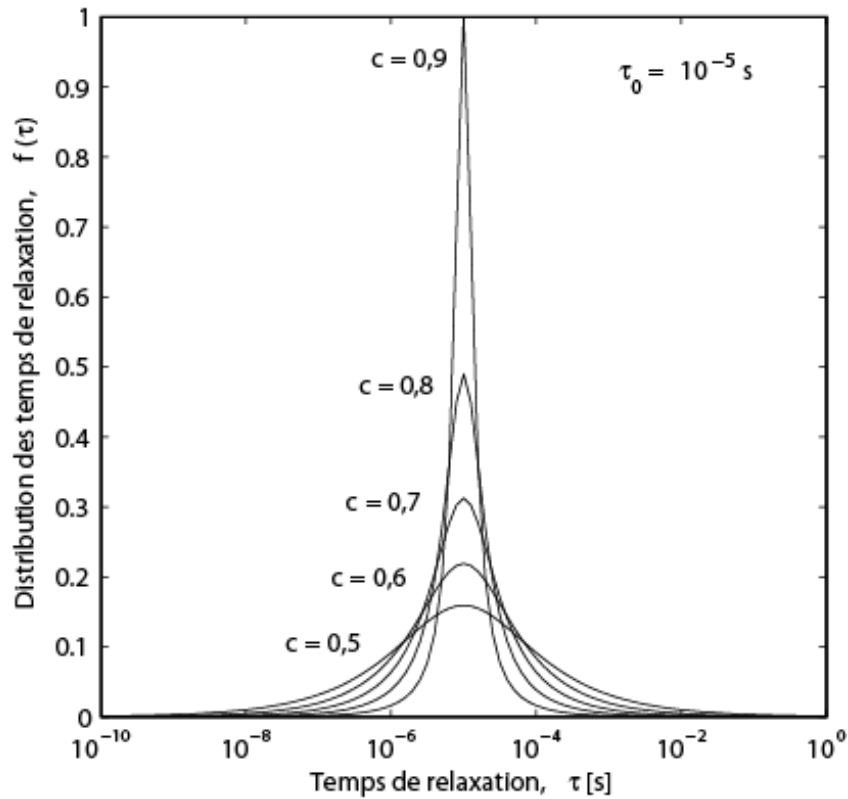


Figure 4-2 : Sensibilité de la distribution des temps de relaxation au paramètre Cole-Cole pour  $\tau_0 = 10^{-5}$  s (Eq. 4.18).

Les paramètres du modèle Cole-Cole informent sur les phénomènes de polarisation qui ont lieu dans le milieu poreux.  $m_c$  et  $\tau$  dépendent de la quantité et de la taille des éléments qui se polarisent (Pelton et al., 1978; Luo and Zhang, 1998), tandis que  $c$  dépend de la distribution de la taille de ces éléments (Vanhala, 1997; Luo and Zhang, 1998). Cosenza et al. (2007) ont utilisé le modèle Cole-Cole pour interpréter des mesures de polarisation provoquée spectrale sur des échantillons d'argilites de Tournemire.

#### 4.2.2.2 Le modèle CPA :

Le modèle de Drake, dit aussi modèle CPA (pour Constant Phase Angle, soit angle de phase constante), a été développé pour les données qui apparaissent comme une ligne droite dans les hautes fréquences sous la représentation d'un diagramme d'Argand (Van Voohris et al., 1973; Vinegar and Waxman, 1984; Börner et al., 1993, 1996; Weller et al., 1996 ; Fig. 4-3). Pelton et al. (1983) en proposent l'expression qui suit :

$$\rho^*(\omega) = \rho^0 \left[ \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^a} \right], \quad (4.19)$$

où l'amplitude et la phase se définissent comme suit :

$$|\rho^*| = \rho^0 (\omega)^{-a}, \quad (4.20)$$

$$\varphi = \frac{\pi}{2} a. \quad (4.21)$$

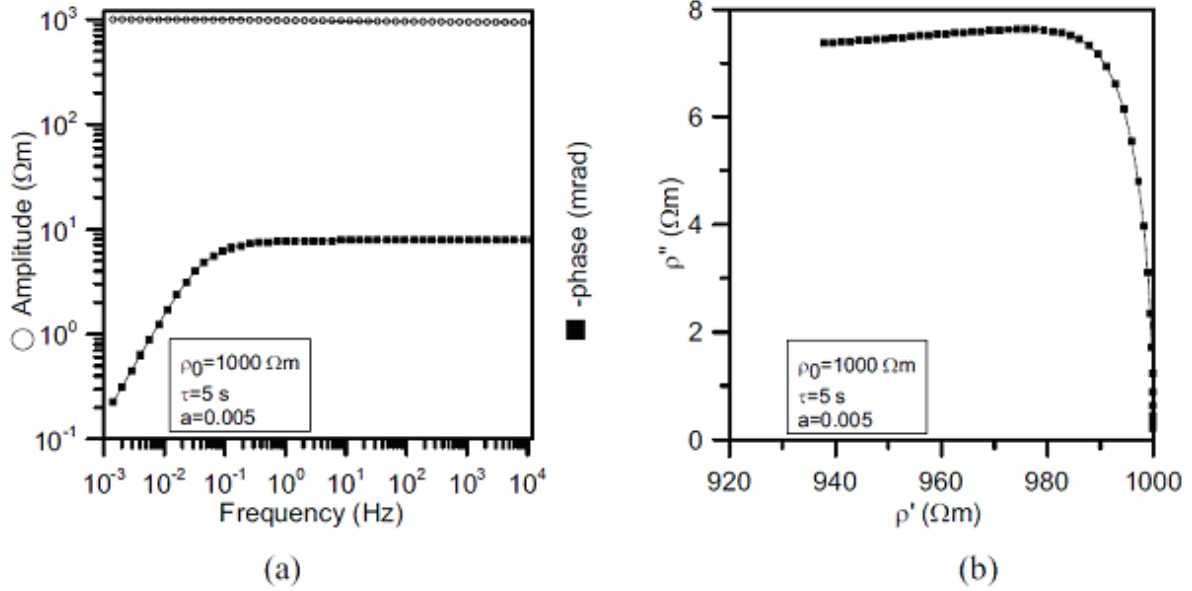


Figure 4-3 : Illustration du modèle CPA sur un signal synthétique sous deux représentations : (a) l'amplitude et la phase en fonction de la fréquence et (b) le diagramme d'Argand (Ghorbani et al., 2007).

#### 4.2.2.3 Les modèles issus de Cole-Cole :

Plusieurs modèles sont directement issus de modifications du modèle Cole-Cole. Par exemple, Pelton et al. (1978) proposent le modèle dit de double Cole-Cole, qui est le produit de deux modèles Cole-Cole :

$$\rho^*(\omega) = \rho^0 \left[ 1 - m_{c1} \left( 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{c1}} \right) \right] \left[ 1 - m_{c2} \left( 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{c2}} \right) \right]. \quad (4.22)$$

Les indices 1 et 2 correspondent respectivement aux basses et hautes fréquences. Ghorbani et al. (2009) ont récemment travaillé sur les argilites du COx à différentes saturations (Annexe A2). Ils ont montré que le modèle double Cole-Cole était le plus à même de décrire le signal mesuré sur des argilites du COx non saturées (mais non chauffées) (Fig 4-4). L'évolution des paramètres du double Cole-Cole calculés par inversion à partir de mesures sur 2 échantillons d'argilites était différente :  $\tau_1$  est constant, tandis que  $\tau_2$  augmente avec la saturation et que  $m_2/\rho^0$  diminue (voir l'annexe A2).

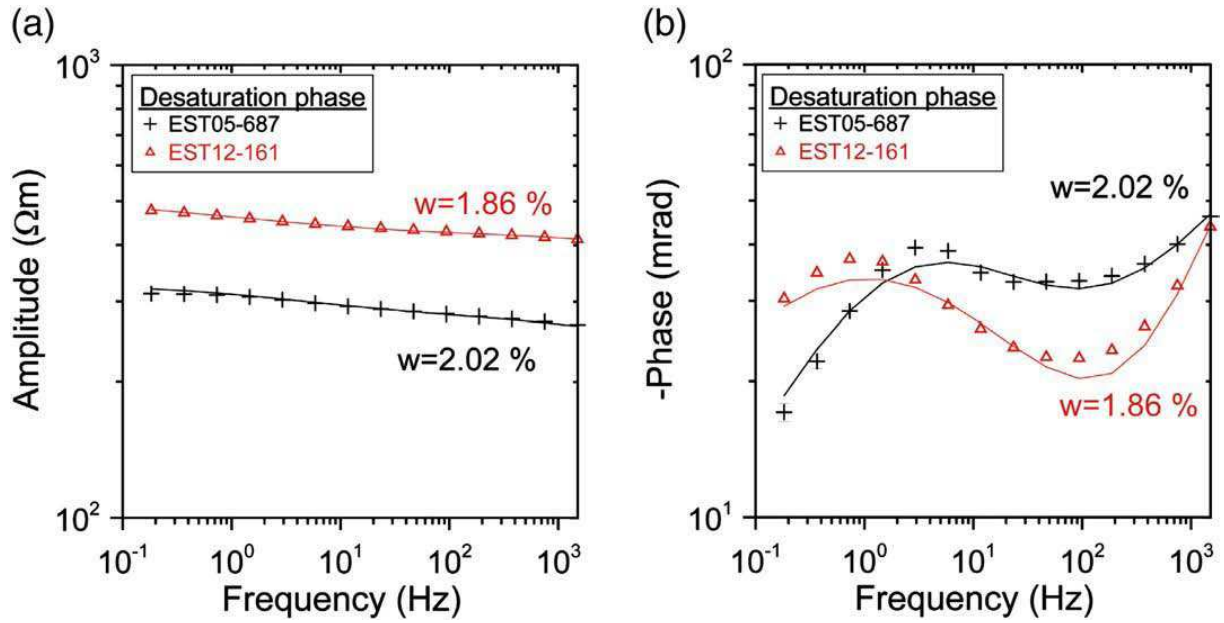


Figure 4-4 : Modèle double Cole-Cole optimisé pour deux échantillons d'argilites du COx partiellement saturés : (a) amplitude et (b) phase en fonction de la fréquence.  $w$  correspond à la teneur en eau massique (Ghorbani et al., 2009).

Une autre variante du modèle Cole-Cole est le modèle Davidson-Cole (D-C) développé par Davidson et Cole (1950) :

$$\rho^*(\omega) = \rho^0 \left[ 1 - m_c \left( 1 - \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^a} \right) \right]. \quad (4.23)$$

Pelton et al. (1983) propose une généralisation des modèles Cole-Cole, Davidson-Cole et CPA comme suit :

$$\rho^*(\omega) = \rho^0 \left[ 1 - m_c \left( 1 - \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^c]^a} \right) \right]. \quad (4.24)$$

Pour  $a = 1$  ou  $c = 1$ , on retrouve respectivement le modèle Cole-Cole ou le modèle Davidson-Cole ; tandis que si  $m_c = 1$  et  $c = 1$ , on obtient le modèle CPA. En utilisant ce modèle, Ghorbani et al. (2009) ont pu représenter les signaux PPS d'échantillon d'argilites à faible saturation après chauffage (Fig. 4-5, Annexe A2).

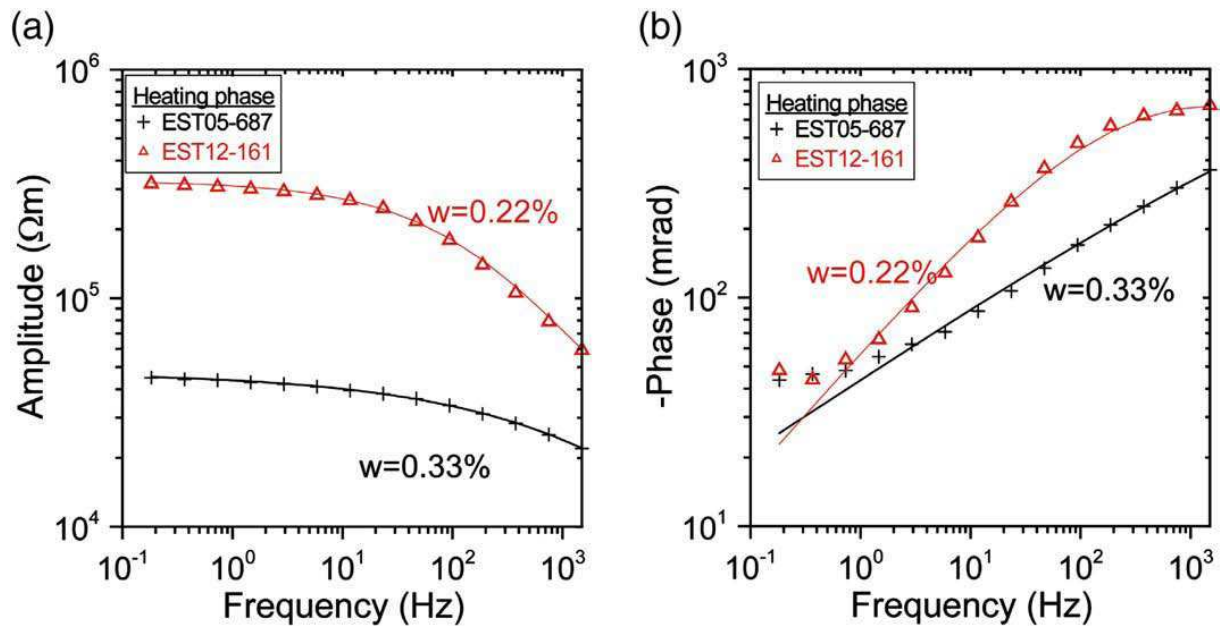


Figure 4-5 : Modèle Cole-Cole généralisé optimisé pour deux échantillons d'argilites du CO<sub>x</sub> faiblement saturés et après chauffage : (a) amplitude et (b) phase en fonction de la fréquence.  $w$  correspond à la teneur en eau massique (Ghorbani et al., 2009).

### 4.2.3. Modèles mécanistiques

Chelidze et Gueguen (1999) proposent un état de l'art des modèles théoriques de spectroscopie diélectrique, un des autres noms de la polarisation provoquée spectrale, appliqués aux milieux poreux. Plus récemment Comparon (2005) propose un état de l'art de ces phénomènes de polarisation dans une très large gamme de fréquence.

#### 4.2.3.1 La polarisation de Maxwell-Wagner :

La polarisation de type Maxwell-Wagner est souvent appelée la polarisation de volume (*bulk polarization* en anglais). Ces phénomènes de polarisation sont liés à la structure géométrique du milieu, c'est-à-dire à l'agencement des différents composants de ce qu'on qualifie souvent de mixture (mélange d'au moins deux composants : grain et solution par exemple).

La théorie des transports électriques dans les milieux composites est basée sur l'approche de Maxwell (1892). Wagner (1914) l'utilise pour caractériser le comportement d'une mixture de deux milieux diélectriques : une suspension de sphères en solution. Cette approche est dite des milieux effectifs, car elle vise à déterminer un paramètre de transport unique pour la mixture à partir de ceux des éléments qui la constituent. La méthode auto-

cohérente différentielle de Bruggeman (1935) permet d'obtenir la conductivité effective  $\sigma$  d'une mixture constituée d'un fluide ( $f$ ) et d'un solide ( $S$ ) :

$$\frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma_f - \sigma_s} \left( \frac{\sigma_f}{\sigma} \right)^{1/3} = \phi, \quad (4.25)$$

où  $\sigma_f$  et  $\sigma_s$  sont respectivement les conductivités du fluide et du solide, tandis que  $\phi$  est la porosité du milieu. L'intérieur des grains étant un isolant électrique, leur conductivité correspond à la conductivité de leur surface (voir section 4.2.3.2). Hanai (1968) généralise cette formule aux conductivités complexes ( $\sigma^* = \sigma + i\omega\epsilon$ ) pour proposer le modèle Maxwell-Wagner-Bruggeman-Hanai (MWBH) :

$$\frac{\sigma^* - \sigma_s^*}{\sigma_f^* - \sigma_s^*} \left( \frac{\sigma_f^*}{\sigma^*} \right)^{1/3} = \phi. \quad (4.26)$$

L'approche MWBH est très utilisée dans la littérature, et récemment, Cosenza et al. (2008) ont développé une approche itérative de schémas de milieux effectifs différentiels pour prendre en compte une troisième phase dans la mixture et l'appliquer à des argilites partiellement saturées.

Afin d'appliquer ce modèle au cas des mixtures dont les grains ne sont pas sphériques, Sen et al. (1981), Mendelson et Cohen (1982) et Bussian (1983) généralisent le modèle MWBH :

$$\frac{\sigma^* - \sigma_s^*}{\sigma_f^* - \sigma_s^*} \left( \frac{\sigma_f^*}{\sigma^*} \right)^D = \phi, \quad (4.27)$$

où  $D$  est l'exposant de polarisation qui dépend de la forme des grains. En utilisant le premier indice d'Archie tel que  $m = 1/(1-D)$ , l'approche Bruggeman-Hanai-Sen (BHS) permet de déterminer la conductivité effective  $\sigma^*$  de la façon suivante :

$$\sigma^* = \frac{\sigma_f^*}{F} \left( \frac{1 - \sigma_s^*/\sigma_f^*}{1 - \sigma_s^*/\sigma^*} \right)^m. \quad (4.28)$$

Notons qu'en négligeant la conductivité de surface  $\sigma_s^*$ , l'équation conduit à la forme de la première loi d'Archie :

$$\sigma^* = \frac{\sigma_f^*}{F}. \quad (4.29)$$



L'équation 4.28, présente l'inconvénient de ne pouvoir être résolue que numériquement par des itérations successives. Afin de s'affranchir de ce problème, Revil et al. (1998) proposent une approximation de cette approche des milieux effectifs différentiels, en prenant pour hypothèse que la conductivité du fluide est très supérieure à la conductivité du grain. C'est-à-dire que le nombre de Dukhin du milieu vérifie :

$$Du^* = \frac{\sigma_s^*}{\sigma_f^*} < 1. \quad (4.30)$$

Cette hypothèse est généralement valable pour les milieux poreux. La solution proposée par Revil et al. (1998) s'écrit :

$$\sigma^* \approx \frac{\sigma_f^*}{F} \left[ FDu^* + \frac{1}{2}(1 - Du^*) \left( 1 - Du^* + \sqrt{(1 - Du^*)^2 + 4FDu^*} \right) \right]. \quad (4.31)$$

Cette solution est utilisée dans le modèle de polarisation provoquée spectrale développé par Leroy et Revil (2009) pour les milieux argileux. On notera que Revil (2000) propose la formule suivante comme asymptote pour la haute salinité ( $Du^* \ll 1$ ) :

$$\sigma^* \approx \frac{\sigma_f^*}{F} [1 + m(F - 1)Du^*]. \quad (4.32)$$

On retrouve cette formulation dans la théorie de de Lima et Sharma (1990).

La polarisation de Maxwell-Wagner (MW) est liée à la structure du milieu poreux comme en témoigne l'utilisation de paramètres pétrophysiques ( $F, m$ ) ou bien simplement de forme des grains ( $D$ ).

#### 4.2.3.2 La polarisation de la couche de Stern :

La polarisation de Stern, parfois appelée polarisation ElectroChimique (EC) correspond aux phénomènes de polarisation liés à la Double Couche Electrique (DCE) de l'interface solide-solution. Les grains d'un milieu poreux sont isolés électriquement. Leur structure cristallographique ne permet pas le passage des charges en leur sein. La composante solide ( $\sigma_s^*$ ) de la conductivité effective du milieu poreux (ou par extension de la mixture), vient donc de la migration des charges à leur surface.

O'Konsky (1960) est le premier à avoir calculé la polarisation de particules sphériques de rayon  $a$  dans un volume de conductivité donné en introduisant une conductivité de surface qui dépend de la fréquence. Cette conductivité complexe de surface est liée à la migration des ions dans la double couche électrique perpendiculairement à la surface des grains sous l'effet

du champ électrique imposé. Schwartz (1962) reprend la notion de conductivité de surface liée à la double couche comme fonction de la fréquence, mais en imposant d'autres conditions : l'ion migre tangentiellement à la surface du grain mais ne peut s'extraire de la double couche, il est fixé à la surface. Cette approche mène à l'énonciation d'une définition du temps de relaxation  $\tau$  qui dépend du rayon du grain considéré et du coefficient de diffusion  $D^{DCE}$  de l'ion dans la double couche électrique :

$$\tau = \frac{a^2}{2D^{DCE}}. \quad (4.33)$$

Schurr (1964) propose une sorte de généralisation des modèles de O'Konsky (1960) et Schwartz (1962) en considérant une double couche électrique qui se divise en deux compartiments : interne et externe. La partie interne est une fine couche ionique « fixe » liée à la surface des grains et dont les ions ne peuvent migrer que tangentiellement à la surface, tandis que la partie externe correspond plus à un nuage d'ions attirés par la surface mais libres de migrer à la fois tangentiellement et perpendiculairement à la surface du minéral. Il n'y a pas d'échange ionique entre les deux compartiments. Une des limites de ce modèle est la difficulté à quantifier la quantité d'ions présents dans chaque compartiment. Il est intéressant de remarquer que cette conceptualisation se rapproche du modèle de triple couche de Leroy et Revil (2004) avec une couche de Stern et une couche diffuse et pour lequel on rajoute un modèle de complexation entre les ions de la solution porale et les sites actifs à la surface du minéral. Pour la suite, nous utiliserons les notions de couche de Stern et de couche diffuse pour décrire respectivement la partie interne fixe de la double couche électrique et la partie externe libre d'échange avec l'électrolyte.

Nous noterons, sans le développer, qu'il existe des auteurs qui basent leur approche de polarisation électrochimique sur celle d'une couche diffuse ouverte sur l'électrolyte (Dukhin et Shilov, 1974 ; Fixman, 1980).

#### **4.2.3.3 L'approche des phénomènes de polarisation superposés :**

Les approches mécanistique plus récentes de la Polarisation Provoquée Spectrale font intervenir un principe de superposition des phénomènes de polarisation (Lesmes et Morgan, 2001 ; Leroy et al., 2008 ; Leroy et Revil, 2009). Selon ces auteurs, cette superposition a

rendu difficile l'identification de la mécanique des processus dans les milieux poreux : en effet, pour les comprendre, il faut déconvoluer les différents signaux qui les constituent.

Lesmes et Morgan (2001) reprennent l'idée d'une polarisation de la couche de Stern (appelée couche fixe) selon la formule de Schwarz (1962) (Eq. 4.33) qu'ils proposent de convoluer à la distribution de taille de grain du milieu. La conductivité de surface  $\sigma_s^*$  du milieu est donc le résultat de la superposition des conductivités liées aux différentes tailles de grains à différentes fréquences :

$$\sigma_s^* = \int_0^{\infty} f(a) \sigma_s^*(a, \omega) da , \quad (4.34)$$

où  $f(a)$  est la distribution de taille des grains (PSD pour *Particles Size Distribution*). Le volume total de la PSD est normalisé tel que :

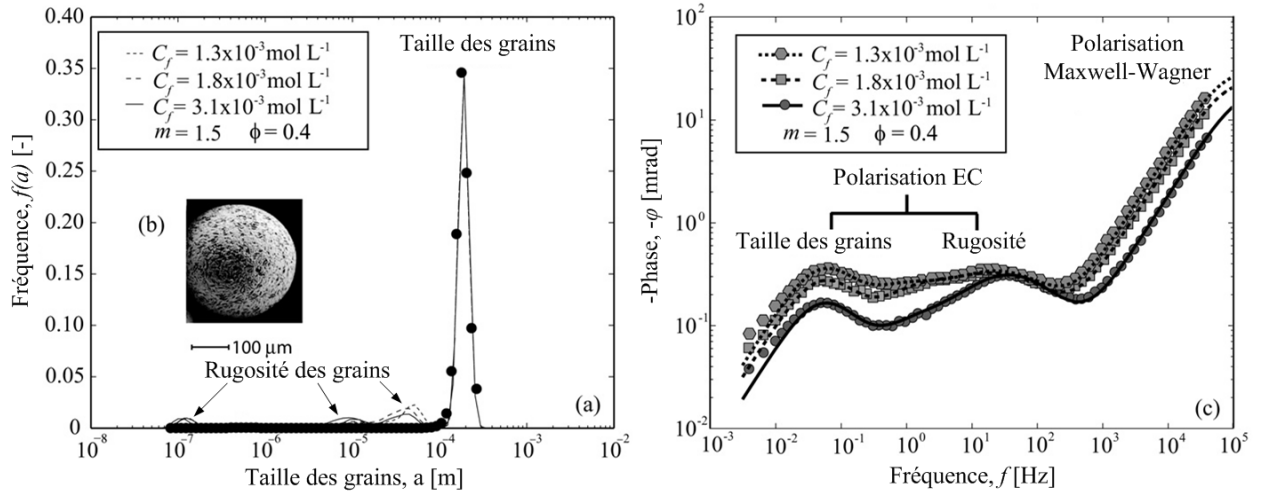
$$\int_0^{\infty} f(a) da = 1 . \quad (4.35)$$

La conductivité de surface ainsi obtenue est ensuite introduite dans un modèle de type polarisation de Maxwell-Wagner, et plus précisément la méthode issue de l'approche des milieux effectifs BHS (Eq. 4.28).

Cette méthode a été reprise et développée, pour des assemblages de billes de verre saturés en eau par Leroy et al. (2008) en utilisant le modèle de triple couche de Leroy et Revil (2004). L'approche TLM permet l'utilisation d'un modèle géochimique efficace pour déterminer la conductivité de surface liée à la couche de Stern (Fig. 3-1 et section 3.2.2.3). Ces auteurs considèrent que la couche diffuse ne se polarise pas, car elle forme un *continuum* à travers le milieu poreux : le déficit de charge dans la couche liée à un grain sous l'effet d'un champ électrique est immédiatement compensé par l'arrivée des charges de la couche diffuse du grain adjacent. Leroy et al. (2008) ont montré que la polarisation de la couche de Stern est non seulement convoluée à la taille des grains, mais aussi aux hétérogénéités de la surface des grains (rugosité) (Fig. 4-6). De la même manière que chez Lesmes et Morgan (2001), la conductivité de surface obtenue par l'équation 4.33 est incluse dans une approche BHS. La figure 4-6b montre que la prépondérance attribuée par le modèle aux différents mécanismes de polarisation dépend de la gamme de fréquences considérées. Ainsi, les hautes fréquences sont dominées par les phénomènes Maxwell-Wagner, puis viennent les phénomènes de polarisation électrochimique (noté EC sur la figure 4-6b) : plus l'élément polarisé est grand,

plus sa prédominance se fera dans les basses fréquences. Cette dernière observation est liée directement au modèle de Schwartz (1962) (Eq. 4.33), comme proposé par Lesmes et Morgan (2001) :

$$f = \frac{D^{DCE}}{\pi a^2}. \quad (4.36)$$



**Figure 4-6 : Corrélation entre la distribution de taille des grains et le déphasage du signal PPS, et influence de la salinité  $C_f$  : (a) distribution de taille des grains normalisée, (b) photographie de la rugosité à la surface d'un grain et (c) déphasage du signal PPS en fonction de la fréquence (Leroy et al., 2008).**

Suite à ce modèle pour les assemblages de billes de verres, Leroy et Revil (2009) utilisent le modèle de triple couche pour expliquer les phénomènes de polarisation provoqué spectrale dans les minéraux argileux (kaolinite, illites, smectite, interstratifiés...) saturés d'électrolyte NaCl. A partir du modèle de triple couche dans le milieu considéré, les auteurs redéfinissent un des paramètres clés de leur modèle, le coefficient de partage  $f_Q$  qui décrit la fraction de contre-ions (ici Na<sup>+</sup>) présents dans la couche de Stern :

$$f_Q = \frac{\Gamma_{X_i Na}^0}{\Gamma_{X_i Na}^0 + \Gamma_{Na}^d}, \quad (4.37)$$

avec  $\Gamma_{X_i Na}^0$  et  $\Gamma_{Na}^d$ , respectivement les équivalents densités de sites de contre-ions dans la couche de Stern et dans la couche diffuse (en nombre d'ions adsorbés par m<sup>-2</sup>). On notera que ces deux paramètres  $\Gamma_{X_i Na}^0$  et  $\Gamma_{Na}^d$ , sont de l'ordre de 10<sup>18</sup> m<sup>-2</sup> et sont donc souvent exprimés en nm<sup>-2</sup> pour une simplification de l'écriture.

Leroy et Revil (2009) proposent de différencier le comportement de deux groupes de minéraux à travers deux modèles de conductivités complexes de la couche de Stern : d'une part les kaolinites et d'autre part les minéraux argileux de type 2:1 comme les illites, les smectites et les interstratifiés illites-smectites. Cette différenciation est liée à la structure même des minéraux et à la position des sites où ont lieu les phénomènes de complexations géochimiques pris en compte par le modèle de triple couche. La figure 4-7 illustre la position des sites de surfaces de la kaolinite sur les arêtes des minéraux, tandis que pour la smectite, ils se trouvent sur les surfaces basales. Les structures de ces deux groupes de minéraux induisent aussi une différence fondamentale concernant la triple couche électrique : contrairement aux kaolinites, on peut considérer que l'eau interparticulaire qui se situe dans les assemblages de smectite, illites ou interstratifiés, n'est composée que de couches diffuses. Ainsi, la conductivité complexe de la double couche électrique d'une particule de kaolinite de rayon  $a_0$  se définit par :

$$\bar{\sigma}_s = \frac{2}{a_0} (\Sigma_s^0 + \Sigma_s^\infty) - \frac{2}{a_0} \frac{\Sigma_s^\infty}{(1 + i\omega\tau_0)}, \quad (4.38)$$

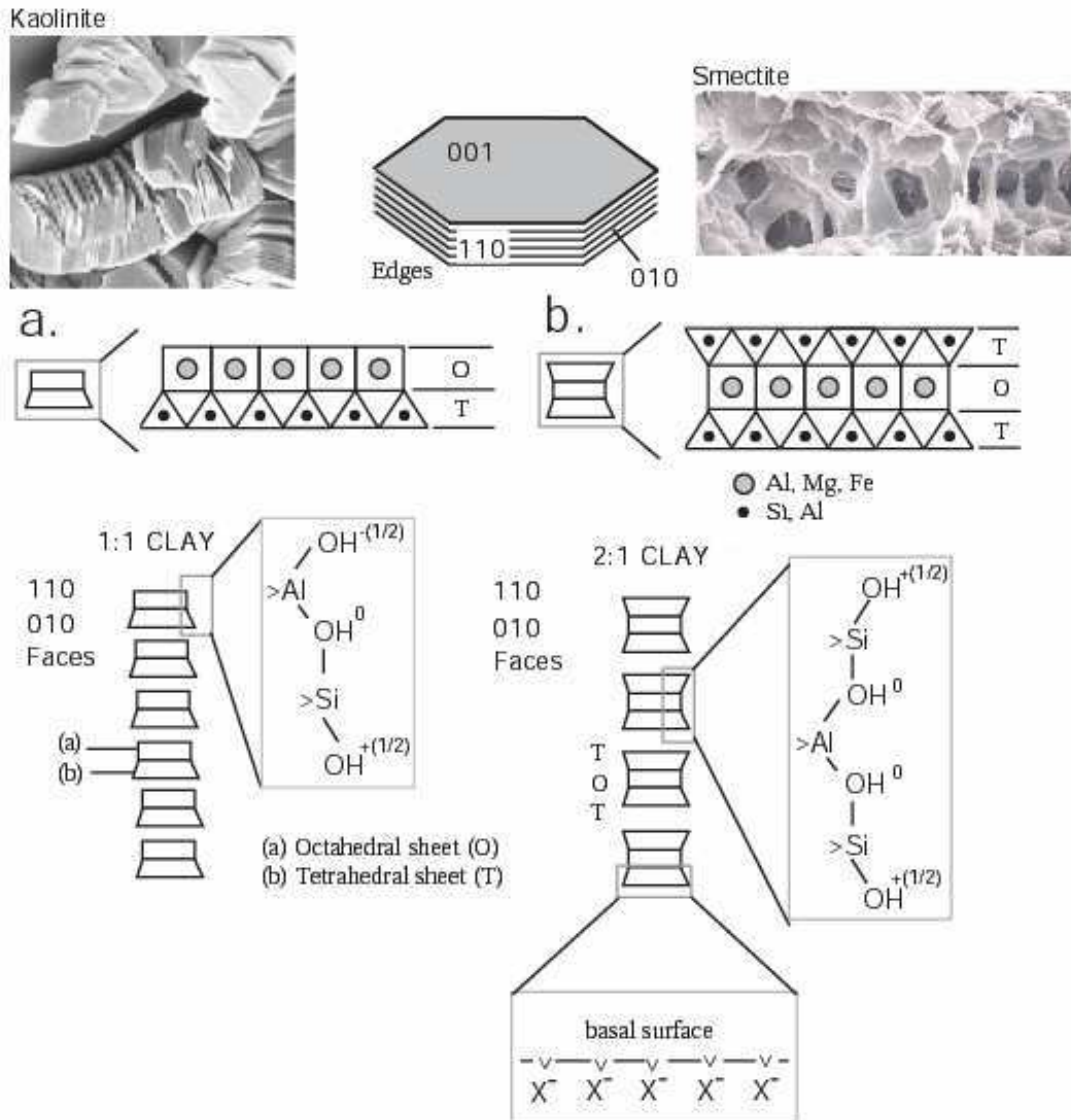
avec  $\Sigma_s^0$  et  $\Sigma_s^\infty$ , les contributions de la couche diffuse et de la couche de Stern telles que :

$$\Sigma_s^0 = \beta_i e \Gamma_i^d, \quad (4.39)$$

$$\Sigma_s^\infty = \beta_i^s e \Gamma_{Xi}^0. \quad (4.40)$$

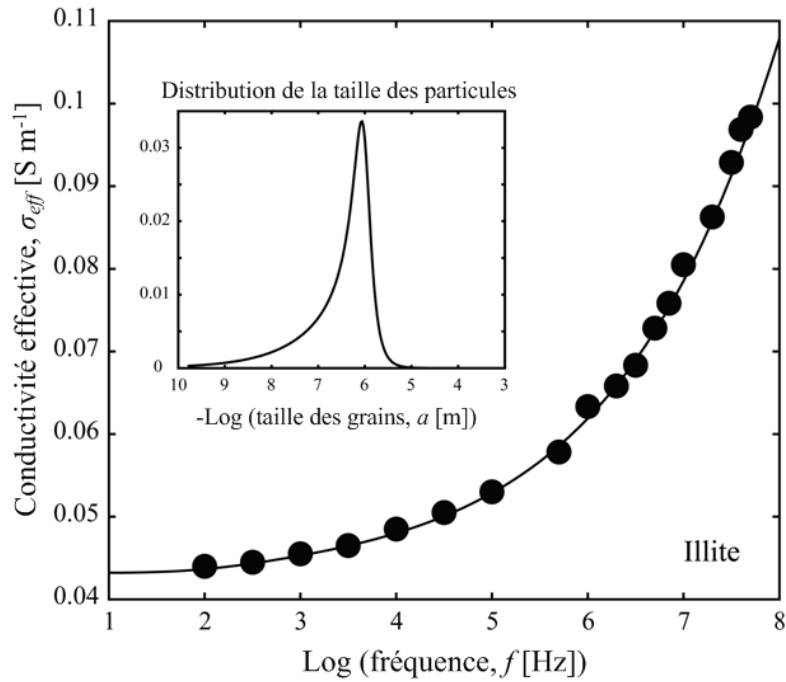
où  $\beta_i$  et  $\beta_i^s$  sont respectivement les mobilités ioniques dans la couche diffuse et dans la couche de Stern. Au contraire, la conductivité de la double couche électrique d'une particule de smectite, illite ou interstratifiés illite-smectite, n'a qu'une contribution de la couche de Stern (car la couche diffuse est confondue avec l'eau porale et forme un *continuum*) :

$$\bar{\sigma}_s = \frac{2\Sigma_s^\infty}{a_0} \left( \frac{i\omega\tau_0}{1 + i\omega\tau_0} \right) \quad (4.41)$$



**Figure 4-7 : Structures et surfaces géochimiquement actives pour deux types de minéraux argileux : (a) la kaolinite et (b) la smectite (Leroy et Revil, 2009).**

Cette polarisation ElectroChimique est ensuite convoluée à la taille des grains, ou, si celle-ci n'est pas disponible, à une distribution Cole-Cole de taille des grains optimisée (Eq. 4.18). Le modèle de Leroy et Revil (2009) pour les minéraux argileux inclut ensuite ces phénomènes de polarisation de la couche de Stern dans une approche des milieux effectifs différentiels de type BHS pour les phénomènes de polarisation Maxwell-Wagner. Ces auteurs utilisent l'approximation proposée par Revil et al. (1998) (Eq. 4.31). Le modèle de conductivité complexe ainsi obtenu explique très bien des résultats expérimentaux issus de la littérature (Fig. 4-8).



**Figure 4-8 : Comparaison entre les conductivités effectives mesurées par Arulanandan (1969) et la prédiction du modèle proposé (Leroy et Revil, 2009).**

A partir de ce modèle de polarisation provoquée spectrale dans les minéraux argileux en conditions saturées, nous avons développé un modèle dans les argilites du COx partiellement saturées. Tout comme le modèle de diffusion au chapitre 3, cette extension au domaine de la saturation partielle est basée sur le modèle de triple couche non-saturée (Fig. 3-5) et les changements de variables proposés par Revil et al. (2007). On notera néanmoins que le modèle macroscopique de conductivité électrique (polarisation de Maxwell-Wagner) dans le milieu non saturé est issu de la prise de moyenne volumique des équations locales de Nernst-Planck :

$$\sigma^* = \frac{1}{F} \left[ (s_w - s_w^c)^n \bar{\sigma}_f^* + (F - 1) \bar{\sigma}_s^* \right] \quad (4.42)$$

On remarquera que ce modèle de conductivité électrique est très semblable à l'équation 4.31 de Revil (2000). Tout comme le problème de diffusion, on retrouve la notion de saturation critique issue de la théorie de la percolation. Cette approche basée sur la percolation pour la conductivité électrique se retrouve notamment dans le modèle de Shante et Kirkpatrick (1971) (pour d'autres modèles électriques basés sur la percolation, voir la dernière partie de la revue proposée par Chelidze et Gueguen, 1999).

Ce modèle sera développé, détaillé et confronté à des données expérimentales obtenues sur les argilites du COx partiellement saturées dans la section 4.4 de ce chapitre. Il

fait l'objet de l'article « *Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: a mechanistic model applied to the Callovo-Oxfordian argillites* » soumis à *Geophysical Journal International*.



### **4.3. Matériel et méthode de mesure de PPS en laboratoire**

Durant les dix dernières années, conjointement au développement de nouvelles théories et applications de la polarisation provoquée spectrale, la technologie des appareils de mesures s'est améliorée en précision et en vitesse d'acquisition. Nous présenterons ici l'appareil de mesure en polarisation provoquée spectrale utilisé pour les mesures ainsi que le traitement des résultats bruts réalisés pour l'obtention des données durant ce travail de thèse.

#### **4.3.1. Appareillage**

Le Laboratoire Central d'Electronique (ZEL) de Jülich (Allemagne) a récemment développé un système de mesure de la Polarisation Provoquée Spectrale : le SIP System. Cet appareil de mesure a fait l'objet d'une publication scientifique qui détaille ses caractéristiques (Zimmermann et al., 2008). Son principal atout est de présenter la plus grande précision de mesure de la phase des appareils existant à l'heure actuelle (moins de 0,1 mrad), pour la plus large gamme de basses fréquences utilisée en polarisation provoquée spectrale (entre 1 mHz et 45 kHz).

##### **4.3.1.1 Vue d'ensemble du système :**

Le principe de la mesure est d'injecter un courant électrique alternatif (sinusoïdal) dans un échantillon et de mesurer la tension à ses bornes pour en déterminer l'impédance  $Z^*$  (en  $\Omega$ ). On notera que l'injection du courant se fait pour une tension constante entre les électrodes d'injection, le courant qui traverse l'échantillon dépend donc de la résistivité de celui-ci. Cette tension imposée aux bornes de l'échantillon est réglable par l'utilisateur (par défaut, 5 V). Afin d'acquérir le meilleur signal possible, cet appareil se décompose en plusieurs parties (Fig. 4-9) :

- L'ordinateur qui contrôle et synchronise les différents composants par un programme Labview « SIP-M » (Fig 4-9a),
- La carte PCI qui sert d'interface entre le boîtier d'amplification et l'ordinateur. Il s'agit d'un convertisseur de signal analogique en signal digital, ADC (*Analogic to Digital Converter*) (Fig 4-9c),
- Le générateur de fonction (Agilent) contrôlé par l'ordinateur via USB et relié au boîtier d'amplification par fibre optique (Fig 4-9b),

- Le boîtier d'amplification est l'interface entre l'échantillon et le reste du système (Fig 4-9b).

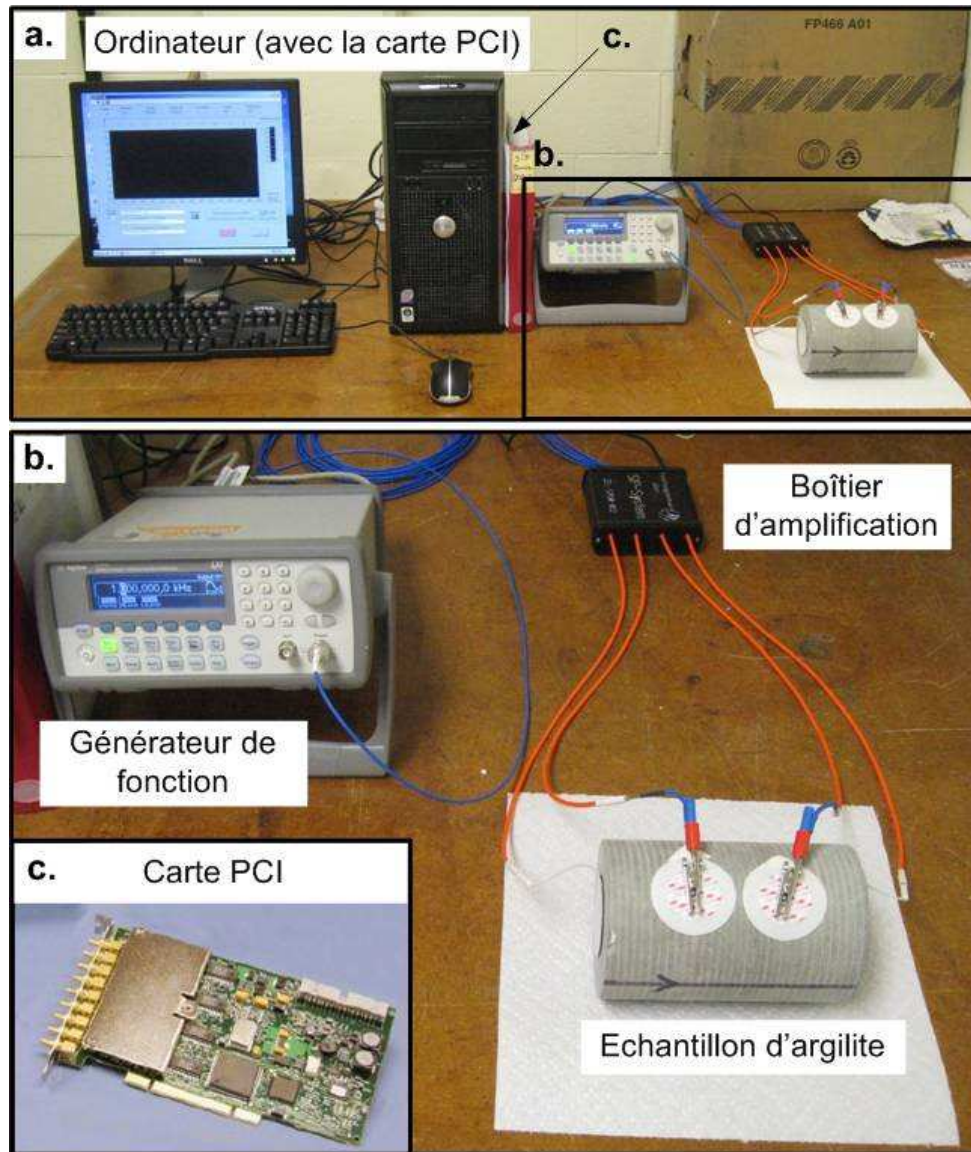


Figure 4-9 : Photographies des différents composants du SIP system : (a) Vue d'ensemble, (b) Système d'acquisition et (c) Carte PCI (ADC).

#### 4.3.1.2 Le boîtier d'amplification :

La principale avancée proposée par le SIP System est sa grande précision de mesure. Cette dernière est en grande partie liée à la conception du boîtier d'amplification (Fig. 4-10). En entrée, le boîtier reçoit un courant sinusoïdal  $I$  fourni par le générateur de fonctions (contrôlé par le programme SIP-M de l'ordinateur) (un des cinq câbles optiques bleus, Fig 4-10a) Ce signal amplifié puis imposé aux bornes de l'échantillon sous la forme d'une tension

choisie par l'utilisateur entre les canaux 1 et 4 (câbles tri-axiaux blindés gainés de orange, Fig. 4-10a). La tension est ensuite mesurée en 4 points sur l'échantillon et ces 4 signaux sont renvoyés à l'amplificateur (câbles gainés d'orange). Ce signal est ensuite amplifié et renvoyé à la carte PCI de l'ordinateur (par les quatre câbles optiques gainés de bleus restant).

Les signaux mesurés sont convertis en signaux digitaux par la carte PCI, puis stockés et traités automatiquement par le programme SIP-M pour donner l'amplitude et le déphasage du milieu. Il y a quatre canaux qui vont de l'amplificateur à la carte PCI : CH0, CH1, CH2 et CH3. L'utilisation de câbles triaxiaux blindés (oranges) ou de fibres optiques (bleus) permettent d'éviter toute forme de perturbations électromagnétiques..

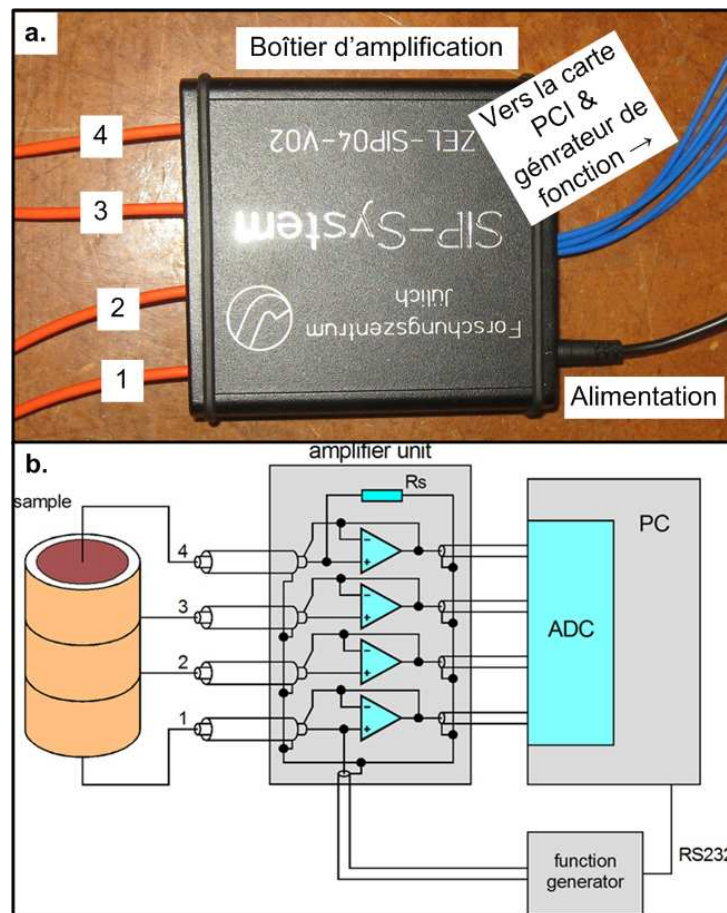


Figure 4-10 : Boîtier d'amplification : (a) photographie et (b) circuit électronique (extrait de Zimmermann et al., 2008).

#### 4.3.1.3 La mesure de l'impédance dans l'échantillon :

La précision du système de mesure est liée à la correction de la divergence entre les valeurs mesurées et les valeurs vraies de l'impédance du milieu. Cette correction est rendue

possible par l'analogie électrique de l'échantillon (Fig. 4-11a). Les calculs d'impédance vraie au sein de l'échantillon sont détaillés chez Zimmermann et al. (2008).

Les canaux 1 et 4 sont connectés aux électrodes d'injection (C1 et C2), tandis que les canaux 2 et 3 le sont aux électrodes de potentiel (P1 et P2). Néanmoins, le SIP System mesure toutes les tensions dans le milieu afin de procéder aux corrections évoquées plus haut.

Il est important de comprendre que la mesure PPS réalisée sur un échantillon n'est représentative que de l'espace qui se situe entre les deux électrodes potentielles (P1 et P2) et qui correspond à la zone rouge en transparence sur la figure 4-11b.

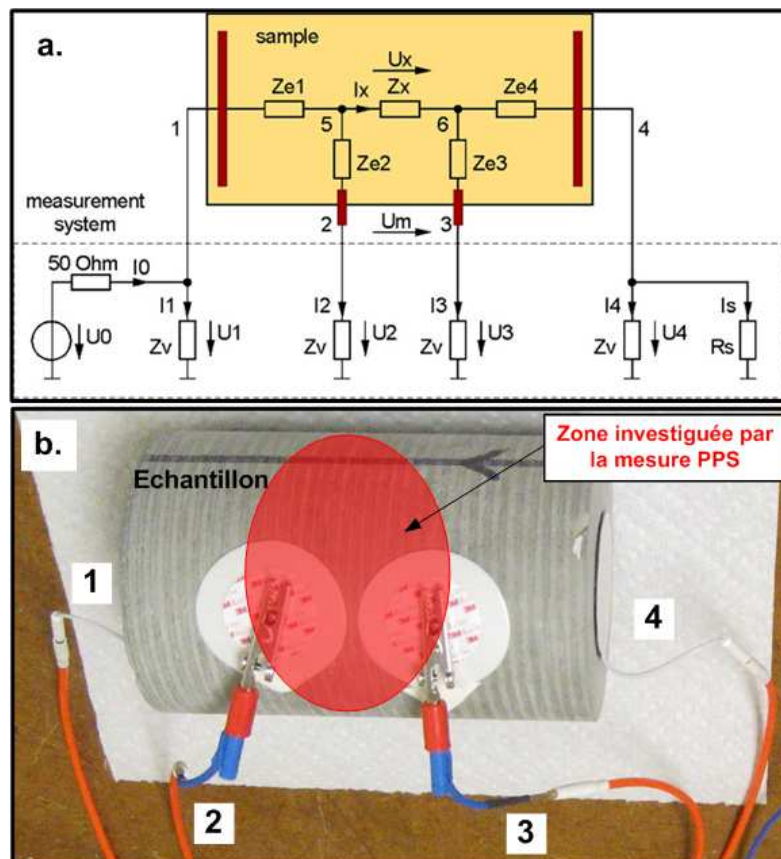


Figure 4-11 : (a) Analogie en circuit électrique de l'échantillon et de son interface avec le boîtier d'amplification (extrait de Zimmermann et al., 2008) et (b) photographie de l'échantillon et identification de la zone effective des mesures (en rouge).

#### 4.3.1.4 L'interface système-utilisateur :

Le programme SIP-M qui coordonne, synchronise les différents composants du système et interprète le résultat des mesures PPS a été conçu par le ZEL de Jülich sous un environnement LabView de façon à être visuel et simple d'utilisation (Fig. 4-12). La liste des fréquences utilisées et leur possible redondance est laissée à la libre appréciation de l'utilisateur dans une gamme allant de 1 mHz à 45 kHz. Afin d'éviter les interactions avec

l'électricité du réseau domestique dans le laboratoire de la Colorado School of Mines, nous n'avons fait aucune mesure à 60 Hz.

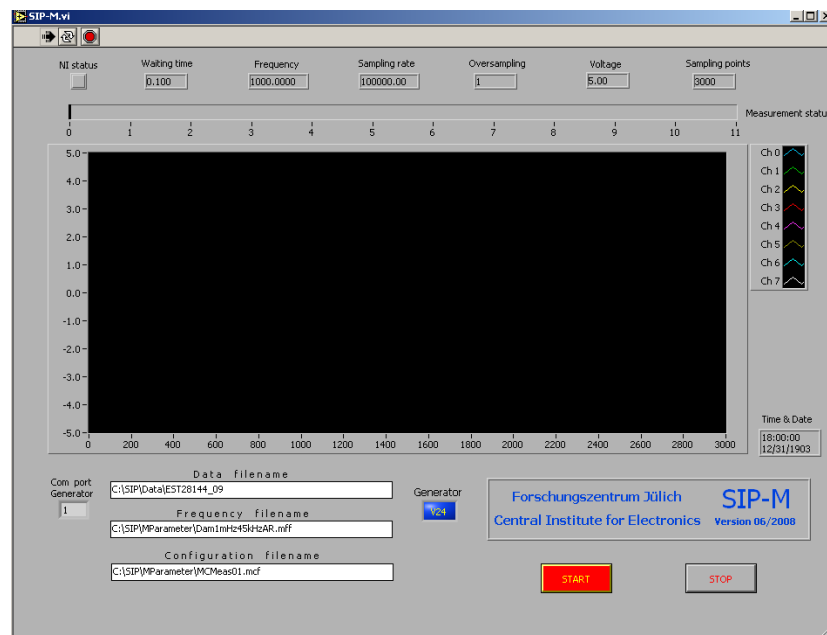


Figure 4-12 : Interface du programme SIP-M sous un environnement LabView.

L'affichage des tensions transmises par le boîtier d'amplification (canaux CH0 à CH3) sur l'écran permet de vérifier le bon déroulement de la mesure. A la fin de la mesure, une routine MatLab crée un graphique pour l'affichage des résultats bruts (impédance, déphasage, incertitude sur la mesure, paramètres électroniques internes) (Fig. 4-13). Ces résultats doivent ensuite être traités, notamment par la transformation de l'impédance  $Z^*$  en résistivité. Ce traitement se fait en fonction de l'échantillon considéré et de la géométrie du système de mesure.

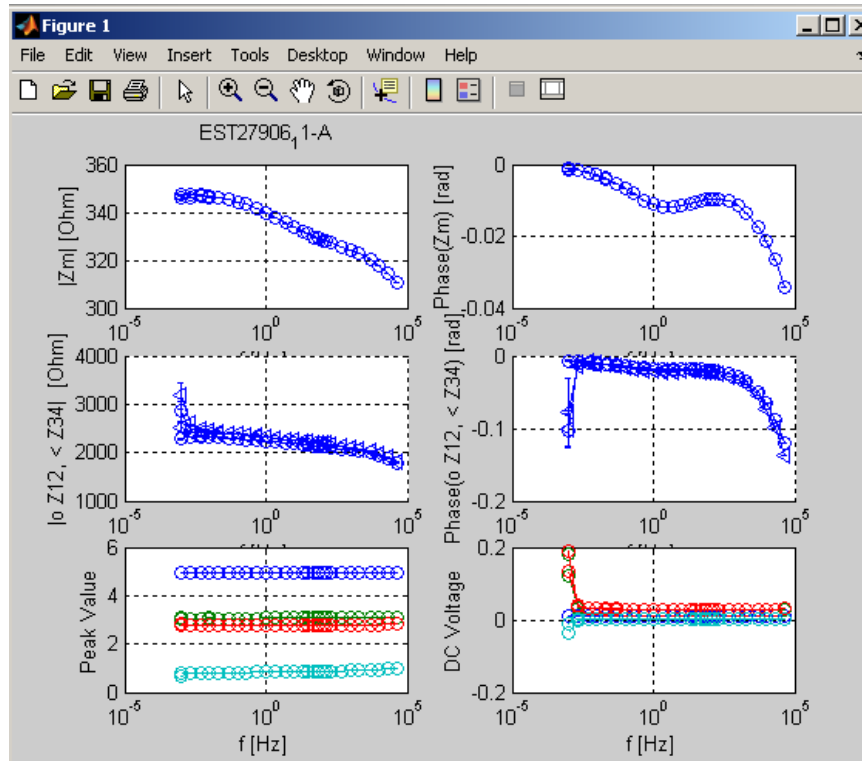


Figure 4-13 : Résultats bruts des mesures sur un échantillon du COx.

## 4.3.2. Echantillons et dispositif de mesure

### 4.3.2.1 Les échantillons d'argilites

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les argilites du Callovo-Oxfordien sont des roches consolidées. Leur carottage en forage se fait en général par une succession d'échantillons cylindriques d'environ 20 cm de longueur. Leur largeur dépend directement du forage (de 6 à plus de 10 cm de diamètre). Certains échantillons ont été ébavurés, c'est-à-dire que leurs bords ont été découpés afin de limiter la diffusion des boues de forage dans les échantillons pendant le transport. La forme de ces échantillons est donc plus proche du parallélépipède que du cylindre. Une fois carottés, les échantillons sont emballés de cellophane pour limiter leur désaturation par évaporation, puis de deux sacs d'aluminium hermétiquement fermés et étiquetés (Fig. 4-14a). Leur transfert se fait dans des caisses où les sacs contenant les échantillons sont protégés par des blocs de polystyrène. Mais malgré toutes ces précautions, les échantillons arrivent partiellement désaturés et même parfois endommagés. Le phénomène d'endommagement le plus fréquent pour les échantillons du COx est le disquage, c'est-à-dire la fracturation de l'échantillon le long des plans de sédimentation (Fig. 4-14b).



**Figure 4-14 : Les échantillons et le transport : (a) sac en aluminium de protection et étiquette d'identification et (b) illustration du phénomène de disquage. La flèche dessinée sur l'échantillon est perpendiculaire à la stratification et son sens indique la partie supérieure de la formation.**

Pour utiliser les échantillons à des fins expérimentales, il est parfois nécessaire de les préparer. Afin de ne pas les détruire complètement, il est important de prendre en compte quelques particularités liées aux argilites et à leur relative fragilité :

- Si un échantillon est mis en contact avec une eau dont l'hydrochimie n'est pas proche de l'équilibre avec celle de l'eau porale (composition chimique, force ionique), l'échantillon se déstructure complètement et se transforme en boue.
- Les échantillons doivent être découpés avec précaution en utilisant des scies à rotation lente et sans eau (cf. point précédent).

Pour les mesures de PPS sur les échantillons que nous avons reçus, nous nous sommes adaptés à leur état d'arrivée, notamment concernant leur longueur. Nous avons ainsi mis en place deux dispositifs de mesure différents : longitudinal et radial. Les caractéristiques des échantillons que nous avons utilisés sont données à la section 4.4.

### 4.3.2.2 Le dispositif longitudinal

Pour les échantillons dont la longueur était suffisante, nous avons utilisé le dispositif expérimental proposé par Cosenza et al. (2007) ou Ghorbani et al. (2009) pour leurs mesures sur des échantillons d'argilites (Tournemire et Bure). Il s'agit d'un dispositif proche du dispositif Wenner  $\alpha$ , classiquement utilisé pour la réalisation de mesures électriques avec 4 électrodes (résistivité ou PPS). Le principe du dispositif est que l'écartement ( $a$ ) entre les électrodes doit être constant (Fig. 4-15).

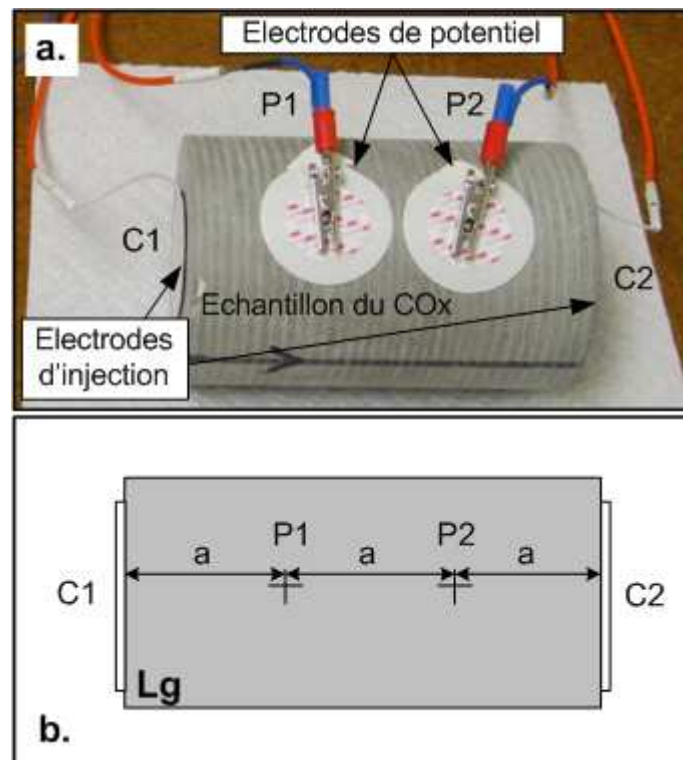


Figure 4-15 : Dispositif de mesure Longitudinal ( $Lg$ ) pour les mesures en polarisation provoquée spectrale sur les échantillons longs d'argilites du COx : (a) photographie et (b) vue schématique du dessus.

### 4.3.2.3 Le dispositif radial

Pour les échantillons qui avaient été cassés par le transport, nous avons développé un nouveau dispositif de mesure, relatif au rayon. Au lieu de garder une distance constante entre deux électrodes, nous avons opté pour un angle  $\alpha$  constant (Fig. 4-16). Comme on le verra plus loin, ce dispositif peut poser des problèmes de mesures car les deux électrodes d'injection sont très proches l'une de l'autre.



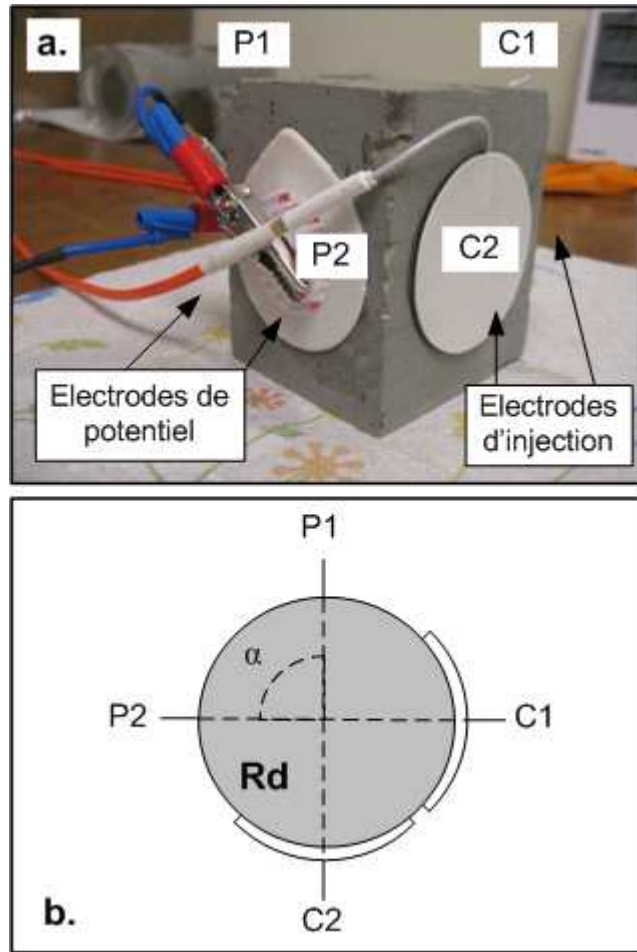


Figure 4-16 : Dispositif de mesure Radiales (Rd) pour les mesures PPS sur les échantillons courts d'argilites du COx : (a) photographie et (b) vue schématique du dessus.

### 4.3.3. Détermination du facteur géométrique

Le facteur géométrique permet de transformer l'impédance mesurée,  $Z^*$  (en  $\Omega$ ), en résistivité électrique,  $\rho^*$  (en  $\Omega \text{ m}$ ) :  $\rho^* = K_G Z^*$ . Le facteur géométrique  $K_G$  s'exprime en mètre et dépend de la géométrie de l'échantillon ainsi que du dispositif de mesure utilisé. Il est défini par la formule qui suit :

$$K_G = \rho \frac{I}{\Delta U}. \quad (4.43)$$

Il existe des formules analytiques de détermination du coefficient de géométrie pour des géométries simples (dans le cas d'un profil sur le sol par exemple), ou encore des méthodes de mesures expérimentales. Mais étant donnée la diversité des échantillons d'argilite et de leurs géométries, nous avons opté pour la détermination numérique de  $K_G$  par

l'utilisation d'un logiciel de résolution d'équation différentielle par éléments finis : COMSOL Multiphysics. Cette section explique les principales étapes de ce calcul avec ce logiciel.

#### 4.3.3.1 : Définition de la géométrie de l'échantillon

A chaque échantillon correspond une géométrie particulière : taille, forme, localisation des électrodes d'injection et de potentiel. Le logiciel COMSOL possède un module de dessin vectoriel qui permet de créer la géométrie de l'échantillon avec une grande précision. Les électrodes d'injection sont représentées par des disques de 5 cm de diamètre, tandis que celles de potentiel sont supposées parfaitement ponctuelles. Cette dernière caractéristique est une approximation raisonnable, mais nécessaire au calcul sous COMSOL.

Afin d'avoir le maximum de précision, nous avons décomposé les échantillons en cylindres et en plans imbriqués de telle façon que leurs intersections constituent exactement la localisation des électrodes (Fig. 4-17).

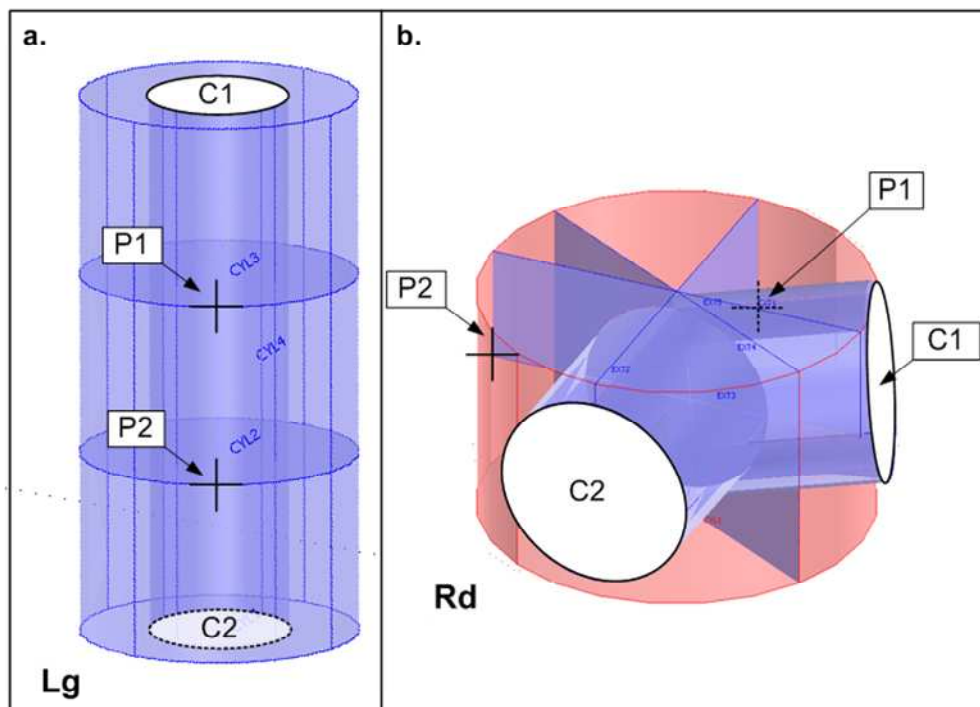


Figure 4-17 : Exemples de géométries créées sous COMSOL pour deux échantillons : un dispositif Longitudinal (a) et un dispositif Radial (b).

### 4.3.3.2 : Conditions aux limites

Afin de pouvoir résoudre le problème qui nous donne le coefficient géométrique, il faut imposer les caractéristiques du milieu ainsi que les conditions aux limites. Le coefficient géométrique d'un système échantillon-dispositif dépend de la géométrie et non des propriétés intrinsèques de l'échantillon. Afin de simplifier les calculs, nous considérerons un matériau de résistivité uniforme  $\rho = 1 \Omega \text{ m}$ .

Concernant les conditions aux limites du système, il faut reprendre la façon dont fonctionne l'appareil SIP System. L'appareil impose une tension entre les deux électrodes d'injection et injecte l'intensité de courant correspondant à cette tension compte tenu de la résistivité du milieu (loi d'Ohm). Nous avons choisi d'imposer +5 et -5 V sur les disques correspondant aux électrodes C1 et C2. L'échantillon ayant été laissé à l'air pour réaliser les mesures, nous avons imposé une condition d'isolation électrique autour de l'échantillon (excepté au niveau des disques C1 et C2 précités).

### 4.3.3.3 : Résolution numérique

Le coefficient géométrique nous est donné par la distribution de potentiel dans l'échantillon entre les bornes représentant C1 et C2 où les potentiels électriques sont imposés. Cette distribution de potentiel électrique en régime permanent et en l'absence de flux externe ( $\mathbf{J}^e = 0$ ) se calcule en résolvant l'équation de Laplace en 3D :

$$-\sigma \nabla^2 \psi = 0, \quad (4.44)$$

où  $\psi$  est le potentiel électrique et  $\sigma = 1/\rho$ , la conductivité intrinsèque du milieu, supposée uniforme (ici  $\sigma = 1 \text{ S m}^{-1}$ ).

Il faut mailler la géométrie considérée afin de résoudre l'équation 4.42. Le logiciel COMSOL Multiphysics propose un module de maillage. Ce maillage peut être modifié par l'utilisateur en fonction du temps de calcul et de la précision nécessaire. Plusieurs types de maillage sont possibles, nous avons choisi d'utiliser le maillage triangulaire que nous raffinons par rapport à celui proposé par défaut afin d'obtenir un résultat le plus précis possible. COMSOL résout l'équation de Laplace par la méthode des éléments finis et affiche la distribution de potentiel électrique  $\psi$  dans le milieu (Fig. 4-18).

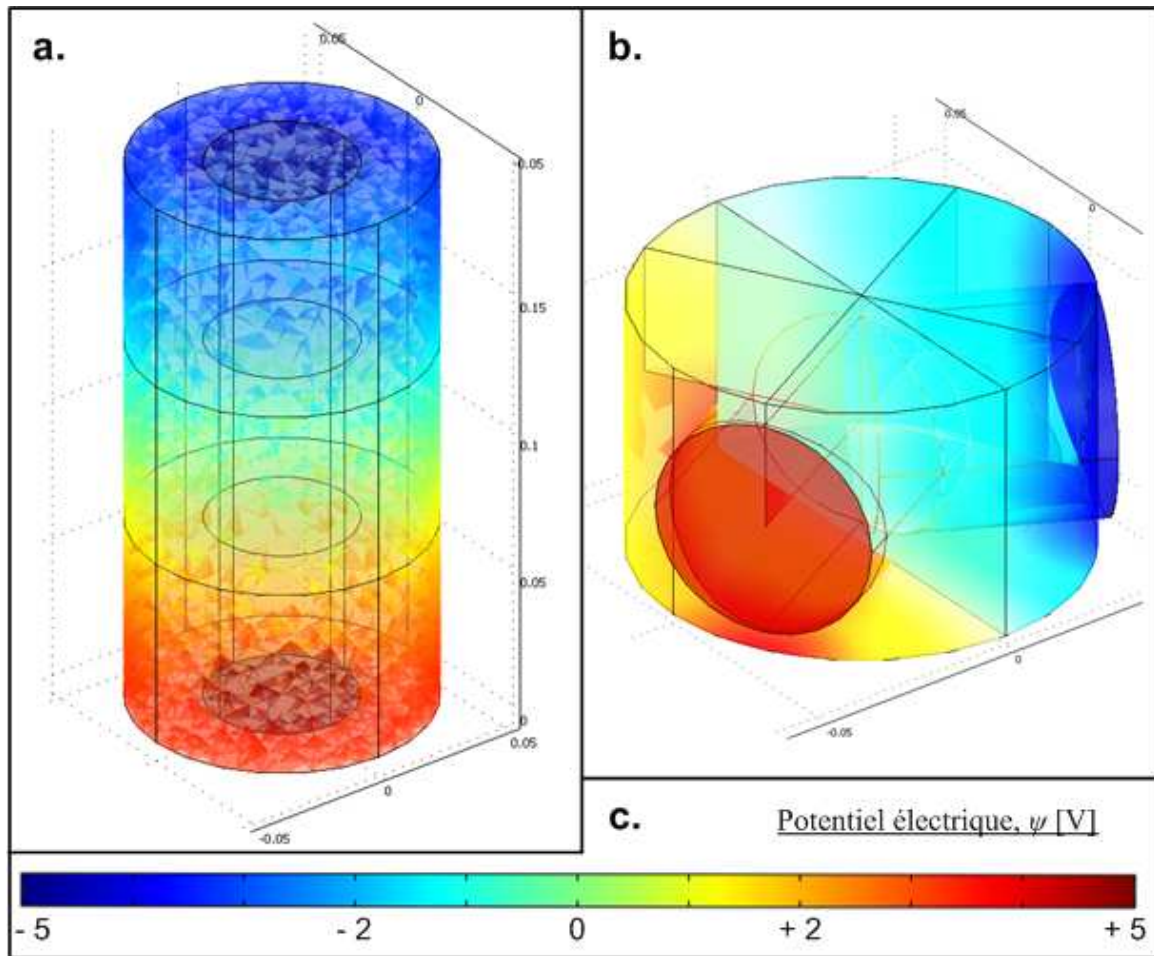


Figure 4-18 : Distribution de potentiel électrique déterminée par résolution de l'équation de Laplace pour deux exemples : (a) dispositif longitudinal, (b) dispositif radial et (c) échelle de couleur pour la valeur du potentiel électrique  $\psi$  (en V) dans le milieu.

#### 4.3.3.4 : Post-Traitement

Après avoir déterminé la distribution de potentiel électrique dans le milieu, on peut calculer le coefficient géométrique en réalisant quelques opérations simples. Dans un premier temps, il faut déterminer la différence de potentiel électrique entre les électrodes P1 et P2. Ensuite, l'intensité  $I$  qui traverse l'échantillon entre les électrodes d'injection est calculée en intégrant la densité de courant sur une section de l'échantillon.

Connaissant  $I$ ,  $\Delta U$  et la résistivité du milieu  $\rho$  (que nous avons choisie égale à  $1 \Omega \text{ m}$ ), il est simple de calculer le coefficient géométrique à partir de l'équation 4.43. Nous avons comparé ces valeurs à celles issues de la littérature pour le même genre de géométrie et nous avons pu constater que notre méthode donnait les mêmes valeurs pour les mêmes géométries.

L'ensemble de ces méthodes expérimentales et numériques nous a permis de réaliser des mesures sur des échantillons d'argilites du COx à plusieurs degrés de saturation. Les résultats de ces mesures sont décrits dans l'article présenté dans la section qui suit.

#### **4.4. Présentation de l'article : "Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: a mechanistic model applied to the Callovo-Oxfordian argillites", *Geophysical Journal International*, 2010**

##### **4.4.1. Introduction à l'article**

Dans cet article, nous nous sommes attachés à développer un modèle mécanistique de polarisation provoquée spectrale appliqué aux argilites du COx dans des conditions de saturation partielle. Notre modèle est une extension de celui proposé par Leroy et Revil (2009) sur les minéraux argileux et les roches argileuses saturées en eau. Nous avons utilisé l'approche de Revil et al. (2007) pour prendre en compte l'effet de la saturation partielle : le modèle de triple couche modifié et le changement de variable déjà utilisé au chapitre précédent pour développer le modèle de diffusion en milieu poreux non saturé. Le principal intérêt de ce modèle est d'utiliser un petit nombre de paramètres caractéristiques du milieu et applicables à d'autres problèmes.

Le modèle ainsi développé permet de prendre en compte les différents phénomènes de polarisation qui se superposent dans le milieu : ElectroChimique (EC) (ou polarisation de la couche de Stern) et Maxwell-Wagner (MW). Comme pour Leroy et al. (2008) et Leroy et Revil (2009), les effets de polarisation de la couche de Stern sont convolués à la distribution de taille des grains, mais cette distribution étant impossible à déterminer à cause de la structure même du milieu, nous avons utilisé une distribution de temps de relaxation de type Cole-Cole. La polarisation de MW est, quand à elle, prise en compte à l'aide de la prise de moyenne volumique étendue au domaine spectral. Une importante étude de sensibilité des paramètres a été réalisée sur le modèle pour mieux en comprendre les mécanismes mis en jeu.

Ce modèle a été confronté aux données expérimentales obtenues en suivant la méthode proposée dans les sections précédentes avec le SIP System en configuration Lg et Rd. Les différents degrés de saturation des échantillons ont été obtenus en suivant la procédure de désaturation proposée par Cosenza et al. (2007) et Ghorbani et al. (2009).

#### 4.4.2. Article

# Spectral induced polarization of partially saturated clay-rocks: a mechanistic approach

D. Jougnot,<sup>1,2,3</sup> A. Ghorbani,<sup>4</sup> A. Revil,<sup>2,3</sup> P. Leroy<sup>5</sup> and P. Cosenza<sup>6</sup>

<sup>1</sup>ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France. Email: arevil@mines.edu

<sup>2</sup>CNRS-UMR 5559-LGIT, Université de Savoie, Equipe volcan, 73376 Le-Bourget-du-Lac, France

<sup>3</sup>Colorado School of Mines, Department of Geophysics, Golden, 80401, CO, USA

<sup>4</sup>Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>5</sup>BRGM, 3 avenue C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans, France

<sup>6</sup>FRE CNRS 3114 HydrASA, Université de Poitiers, France

Accepted 2009 October 20. Received 2009 October 19; in original form 2009 August 22

## SUMMARY

We have developed a mechanistic model to interpret spectral induced polarization data of partially saturated clay-rocks. This model accounts for the polarization of the grains through an electrical double layer model with a polarization model of the inner part of the electrical double layer called the Stern layer. The polarization model accounts also for the Maxwell–Wagner polarization at frequencies higher than 100 Hz. The Maxwell–Wagner polarization is modelled by using a conductivity model modified to account for the presence of a non-wetting immiscible phase like air in the pore space. The resulting model is consistent with the first and second Archie's laws in the case where surface conductivity can be neglected. The volumetric charge density of the diffuse layer at saturation is divided by the saturation of the water phase to account for the partial water saturation of the porous material. The model comprises seven fundamental parameters: the formation factor, the second Archie's exponent, a critical water saturation level, the mean electrical potential of the pore space at saturation, the density of the counterions in the Stern layer, and at least two parameters describing the grain size distribution. Most of these parameters can be derived independently using alternative measurements and electrochemical models. Measurements were performed in the frequency range 10 mHz–45 kHz using five samples from the Callovo–Oxfordian formation in the eastern part of the Paris Basin, France. The model agrees fairly well with the experimental data at saturation and for partially saturated clay-rocks down to 1 Hz. Most of the seven physical parameters entering the model were independently evaluated.

**Key words:** Electrical properties; Electromagnetic theory; Hydrogeophysics; Permeability and porosity.

## 1 INTRODUCTION

Spectral induced polarization reports the modulus of the conductivity and the phase between the current and the voltage in the frequency domain (typically from few millihertz to few tens of kilohertz, sometimes few Megahertz). The modulus and the phase can also be recasted into an equivalent complex conductivity or complex resistivity. This method has been developed first to locate ore bodies (Marshall & Madden 1959; Van Voorhis *et al.* 1973) and more recently in environmental sciences (Kemna *et al.* 2000, 2004; Slater & Binley 2006; Hördt *et al.* 2007; Blaschek *et al.* 2008). In environmental sciences, spectral induced polarization has been used to map contaminants in the ground (Vanhala 1997b), to determine grain size distribution (Lesmes & Morgan 2001; Leroy *et al.* 2008) and permeability (Börner *et al.* 1996; de Lima & Niwas 2000; Binley *et al.* 2005; Hördt *et al.* 2007). In parallel to these new types

of investigations, the improvement of high accuracy acquisition systems able to measure the phase with a precision of 1–0.1 mrad (Zimmermann *et al.* 2008) has allowed to investigate rock samples and soils characterized by very low quadrature conductivity including glass beads (Leroy *et al.* 2008), clean (clay-free), sandstones (Binley *et al.* 2005) and clay materials (Ghorbani *et al.* 2009).

During the last few years, several works have been done in using spectral induced polarization to study the properties of clay-rocks (Kruschwitz & Yaramanci 2004; Cosenza *et al.* 2008; Tabbagh *et al.* 2009). These works were motivated by the use of the spectral induced polarization method to study nuclear waste disposals (Kruschwitz & Yaramanci 2004; Pusch 2006) and generally speaking to study the role of clay barriers for the confinement of different types of hazardous materials. Indeed, because of their high-specific surface area and very low permeabilities ( $<10^{-19}$  m<sup>2</sup>) (Gaucher *et al.* 2004), clay-rocks are good candidates for host rocks (Homand



*et al.* 2004). Various national agencies (like ANDRA in France) have been commissioned to study the transport properties, speciation and thermohydro-mechanical behaviour of clay-rocks. These works will allow to assess the long-term safety of future potential radioactive waste disposals in these materials.

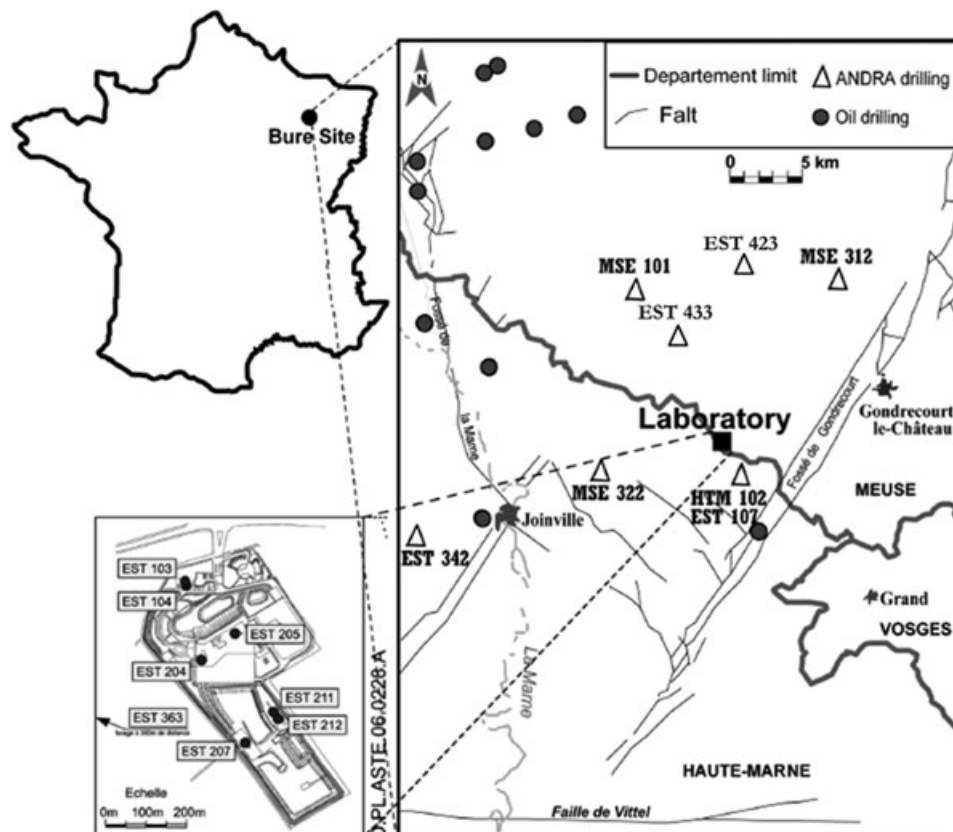
In order to study these clay-rocks formations, underground research laboratories have been built like Bure in France and Mol in Belgium or test sites have been selected, like Tournemire in France, and Mont Terry in Switzerland. Gallery excavations in these laboratories have generated perturbations of the rock: the Excavated Damaged Zone (EDZ) along the walls of the galleries (Tsang *et al.* 2005). To improve the knowledge of these zones, geophysical methods can provide very useful information especially spectral induced polarization as shown by Kruschwitz & Yaramanci (2004). Additional investigations were performed in the laboratory, which confirm this possibility (Cosenza *et al.* 2007; Ghorbani *et al.* 2009). However, all these authors used semi-empirical approaches based on the Cole–Cole model (Cole & Cole 1941; Ghorbani *et al.* 2007; Chen *et al.* 2008) or similar semi-empirical models like the Davidson–Cole model (Davidson & Cole 1950) and the generalized Cole–Cole model (Vanhalo 1997a; Ghorbani *et al.* 2009). Leroy & Revil (2009) have proposed recently a mechanistic model to quantify spectral induced polarization in saturated clay-rich materials. However, a quantitative understanding of spectral induced polarization data in unsaturated clay-rocks is still missing.

We propose below a mechanistic model of spectral induced polarization of unsaturated clays-rocks. This model is based on an extension of the theory developed recently by Leroy & Revil (2009) for clay-rich materials. This model extends also some previous modelling efforts to understand cross-coupling properties of clay

materials (Revil & Leroy 2004; Revil & Linde 2006). We also compare the prediction of this new model to new spectral induced polarization measurements performed on five core samples from the Callovo–Oxfordian clay-rock formation. This formation is presently studied by ANDRA, the French Nuclear Waste Agency, as a potential host for nuclear wastes.

## 2 DESCRIPTION OF THE CALLOVO–OXFORDIAN CLAY-ROCK

ANDRA has developed an underground research facility, the test site of Bure, to study the possibility of long-term underground disposal of nuclear wastes. The site of Bure (Meuse/Haute-Marne, France) is located in the eastern part of the Paris Basin in a thick clay-stone formation of Callovian to Oxfordian age (Fig. 1). At Bure, the Callovo–Oxfordian formation has a thickness of approximately 130–160 m. The Callovo–Oxfordian formation can be subdivided in four main lithofacies units. At Borehole EST205 (see location in Fig. 1), we find first the C2d unit for depths comprised between approximately 417 and 437 m. This unit presents some smooth spatial variations in the mineralogy and petrophysical properties. The C2c and C2b units are located between approximately 437 and 456 m. These units are relatively homogeneous. The bottom unit C2b of the Callovo–Oxfordian formation unit is itself divided into two subunits: C2b2 (approximately 456–473 m) and C2b1 (approximately 473–508 m). The subunit C2b1 corresponds to the unit where the proportion of clay minerals is the highest through the Callovo–Oxfordian formation and is located at depths comprised between approximately 486 and 489 m. The underground laboratory of ANDRA at Bure is located just below this level. The bottom unit



**Figure 1.** Location of the boreholes drilled by ANDRA where the core samples used in this study were extracted (modified from Trouiller 2006).

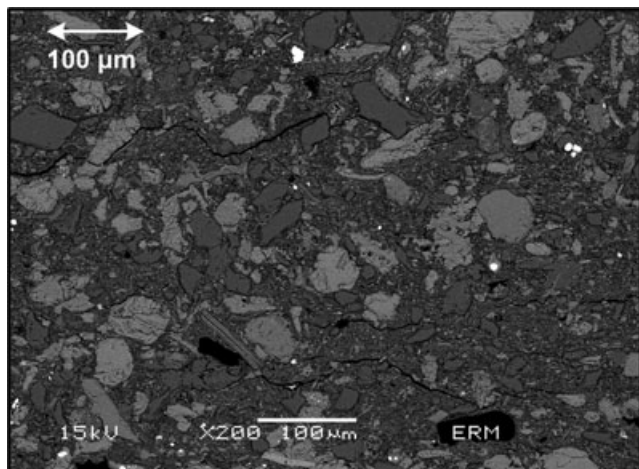
**Table 1.** Gravimetric water contents and porosities of the various Callovo–Oxfordian clay-rock units determined from the interpretation of borehole measurements (ANDRA 2008).

Unit	Gravimetric water content <sup>a</sup>		Porosity <sup>b</sup>	
	Mean (per cent)	Standard deviation	Mean (–)	Standard deviation
C2d	6.00	2.41	0.137	0.047
C2c	7.35	2.71	0.163	0.048
C2b2	8.04	1.03	0.178	0.019
C2b1	7.41	1.21	0.166	0.022
C2a	7.06	2.66	0.157	0.043
COx <sup>c</sup>	7.35	1.66	0.16	0.030

<sup>a</sup>Values obtained from a 150 °C reference (dry).

<sup>b</sup>Calculated from the gravimetric water content with  $\rho_w = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  and  $\rho_g = 2690 \text{ kg m}^{-3}$ .

<sup>c</sup>Mean values of the Callovo–Oxfordian formation

**Figure 2.** SEM (Scanning Electron Micrograph) picture of the Callovo–Oxfordian clay-rock (credit: J.C. Robinet, ERM). The picture shows grains of silica and carbonates (typical diameter comprised between 10 and 30  $\mu\text{m}$ ) and a clay matrix (in dark grey).

of the Callovo–Oxfordian formation corresponds to the C2a unit (<508 m). The mean gravimetric water contents and porosities of the different units are summarized in Table 1 (ANDRA 2005).

The Callovo–Oxfordian clay-rock can be conceptualized as a clay matrix with some imbedded grains of silica and carbonates (calcite and a minor fraction of dolomite). (Fig. 2). The clay matrix represents 20–50 per cent of the rock volume in the total formation (up to 45–50 per cent in the subunit C2b1). This clay fraction is mainly composed of illite and interstratified illite-smectite clays. There is also a small amount of kaolinite in the lower part of the formation. Smectite based clay-minerals form aggregates called tactoids. The size of the tactoid is typically 10  $\mu\text{m}$  (ANDRA 2005). The size of the silica and carbonate grains is usually larger than 4  $\mu\text{m}$  with a mean around 10–20  $\mu\text{m}$ . The volume of the silica and carbonate grains represent between 20 and 40 per cent of the rock assemblage. In addition, there are small amounts of potassic feldspar, plagioclase and pyrite. An extensive geochemical analysis of the Callovo–Oxfordian formation has been proposed recently by Gaucher *et al.* (2004).

### 3 THEORETICAL DEVELOPMENTS

#### 3.1 Theory

We consider a representative elementary volume of the Callovo–Oxfordian clay-rock of porosity  $\phi$ . The pore volume is

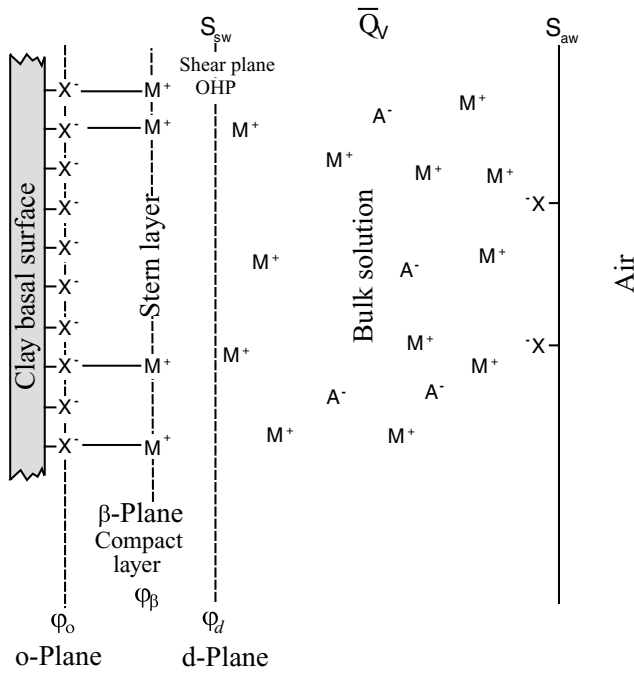
**Table 2.** Callovo–Oxfordian porewater composition.

THERMOAR model (Gaucher <i>et al.</i> 2006)		Simplified solute composition <sup>a</sup> (only charged species)	
Species	$C_i$ (mol L <sup>-1</sup> )	Species	$C_i$ (mol L <sup>-1</sup> )
Na	$32 \times 10^{-3}$	Na <sup>+</sup>	$31.5 \times 10^{-3}$
K	$7 \times 10^{-3}$	K <sup>+</sup>	$6.5 \times 10^{-3}$
Ca	$15 \times 10^{-3}$	Ca <sup>2+</sup>	$9.5 \times 10^{-3}$
Mg	$14 \times 10^{-3}$	Mg <sup>2+</sup>	$8.1 \times 10^{-3}$
Cl	$30 \times 10^{-3}$	Cl <sup>-</sup>	$30 \times 10^{-3}$
S(+6)	$34 \times 10^{-3}$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$21 \times 10^{-3}$
pH	7.3	–	–
pCO <sub>2</sub>	-2.51	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1.2 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup>Obtained using PHREEQC2 (see Leroy *et al.* 2007). The software PHREEQC2 is described in Parkhurst & Appelo (1999).

filled by two continuous and immiscible fluid phases, a wetting fluid (subscript  $w$ ) and a non-wetting fluid. In our analysis, the wetting fluid is water and the non-wetting fluid is air. We denote  $s_w \in [0; 1]$  the saturation of the water phase. This saturation is related to the volumetric water content  $\theta$  by  $s_w = \theta/\phi$ . In soil science, many authors define also a gravimetric water content  $w$  defined as the ratio between the mass of the water phase  $m_w$  relative to the mass of the solid phase  $m_s$  of the core sample. Following Revil *et al.* (2007) and Revil & Jougnot (2008), we define a percolation threshold  $s_w^c$  for the water phase. Below this threshold, the water phase is not continuous at the scale of the representative elementary volume (see also Hunt & Ewing 2003 for the use of percolation theory in the context of this problem).

The minerals of the Callovo–Oxfordian clay-rock, especially the clay minerals, have negatively charged surface at the pH of the pore water (pH = 7.2, see Table 2; Leroy *et al.* 2007). To counterbalance this negative charge on the mineral surface, the pore water has an excess of cations (see Leroy *et al.* 2007 for a geochemical modelling of the pore water composition of the Callovo–Oxfordian clay-rock). These counterions are partitioned between the Stern layer, which is attached to the mineral surface, and the diffuse layer located inside the pore water phase (Fig. 3). In our modelling approach and in unsaturated condition, the Callovo–Oxfordian clay-rock is composed by three phases: (1) the solid phase, including the insulating minerals coated by the conductive Stern layer, (2) the water phase including the diffuse layer and locally some free electrolyte pockets in some macropores and (3) the non-wetting phase corresponding to air. Neglecting the surface charge of the air–water interface ( $S_{aw}$ ) (see Linde *et al.* 2007; Revil *et al.* 2007), the charge balance



**Figure 3.** Sketch of the distribution of the ionic species in the pore space of a charged unsaturated porous medium. We note  $S_{sw}$  the shear plane between the mineral surface and the pore water and  $S_{wa}$  the interface between the air phase and the pore water (these two interfaces have complex shapes). The pore water is characterized by a volumetric charge density  $\bar{Q}_V$ .  $\varphi_0$ ,  $\varphi_\beta$  and  $\varphi_d$  are the electrical potentials of the surface of the mineral surface, the mid-plane of the  $\beta$ -Stern layer, and the shear plane, respectively. When the mean distance between the air/water interface and the mineral/water interface decreases, the ions of the pore water phase are confined in a smaller volume and therefore the conductivity of the pore water phase increases.

condition is

$$\frac{\bar{Q}_V}{s_w} + \frac{1}{V_w} S_{sw} Q_S = 0, \quad (1)$$

where  $Q_S$  is the total surface charge density (in  $\text{Cm}^{-2}$ ) at the solid-solution interface of area  $S_{sw}$  (including the true charge density on the mineral surface plus the surface charge density of the Stern layer),  $V_w$  (in  $\text{m}^3$ ) denotes the volume of the water phase and  $\bar{Q}_V/s_w$  represents the excess of charge per unit of volume of water in the unsaturated porous material ( $\bar{Q}_V$  is the volumetric charge density at saturation of the water phase). Considering a solution with  $Q$  ionic species  $i$ , the effective charge density of the pore water is written as

$$\frac{\bar{Q}_V}{s_w} = \sum_{i=1}^Q q_i \bar{C}_i, \quad (2)$$

where  $q_i$  is the charge ( $\pm z_i e$ , where  $z_i$  is the valency of the ion and  $e$  the charge of the electron, that is,  $\sim 1.6 \times 10^{-19}$  C) and  $\bar{C}_i$  the ionic concentration of the ion  $i$  in the medium bulk solution (in  $\text{m}^{-3}$ ). The bulk pore water solution of the clay matrix is mainly composed by the diffuse layer due to the small size of the pores (Leroy *et al.* 2007; Jougnot *et al.* 2009). We can use the Donnan approach to determine the ionic concentrations in the pore space of the clay matrix  $\bar{C}_i$  (Revil & Linde 2006; Leroy *et al.* 2007; Revil 2007). The ionic species that are present in the pore space of the clay-rock are assumed to be in local thermodynamic equilibrium with an infinite reservoir of the same  $Q$  ionic species at concentrations  $C_i$ .

Equilibrium implies (Revil & Linde 2006)

$$\bar{C}_i = C_i \exp\left(-\frac{q_i \varphi_m}{k_B T}\right), \quad (3)$$

where  $\varphi_m$  represents the mean electrical potential in the pore water phase (in V),  $k_B$  represents the Boltzmann constant ( $k_B = 1.3806 \times 10^{-23}$   $\text{JK}^{-1}$ ) and  $T$  is the absolute temperature (in K).

A very important parameter in the study of the electrical double layer is the partition coefficient  $f_Q$  (Leroy & Revil 2004; Leroy *et al.* 2007). This partition coefficient represents the fraction of the countercharge located in the Stern layer to compensate the true surface charge density of the mineral surface. We note  $\Gamma_{Xi}^0$  the surface site density of species  $i$  in the Stern layer and  $\Gamma_i^d$  the surface site density of species  $i$  in the diffuse layer (both in  $\text{m}^{-2}$ ). The partition coefficient  $f_Q$  is defined as (Leroy *et al.* 2007).

$$f_Q = \frac{\sum_{i=1}^Q z_i \Gamma_{Xi}^0}{\sum_{i=1}^Q z_i \Gamma_{Xi}^0 + \sum_{i=1}^Q z_i \Gamma_i^d}, \quad (4)$$

where  $z_i$  is the charge number of species  $i$ . For unsaturated conditions, the total charge density of counterions per unit of pore volume,  $Q_V$ , can be related to the excess of charge per unit of volume of solution in the medium,  $\bar{Q}_V/s_w$  and to the partition coefficient defined above by

$$\frac{\bar{Q}_V}{s_w} = (1 - f_Q) Q_V, \quad (5)$$

and  $Q_V$  can be related in turn to the cation exchange capacity (CEC, in  $\text{C kg}^{-1}$ ) of the rock:

$$Q_V = \rho_s \left(\frac{1 - \phi}{\phi}\right) \text{CEC}, \quad (6)$$

where  $\rho_s$  is the bulk density of the solid phase of the material. The CEC characterizes the density of charge on the mineral surface because it can be measured directly using chemical titration methods. The electrical double layer theory developed by Leroy *et al.* (2007) includes a specific speciation model of the different crystalline planes of a mineral. This model can be used to infer the dependence of the partition coefficient  $f_Q$  with the ionic strength of the pore water,

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Q z_i^2 \bar{C}_i. \quad (7)$$

Leroy & Revil (2009) proposed recently a model to study the spectral induced polarization of clay-rich porous materials saturated by water. This model is based on two different polarization mechanisms: (1) a polarization of the Stern layer associated with the discontinuity of the solid phase and (2) a Maxwell–Wagner polarization process. This model has been built for the case of a binary symmetric electrolyte (like NaCl or KCl). This is a major assumption of this study as discussed further below. Considering the composition of the pore water proposed by Gaucher *et al.* (2006) and Leroy *et al.* (2007) (see Table 2), we see that the sodium  $\text{Na}^+$  is the dominating counterion of the pore water. Therefore using a model with a single type of counterions is a reasonable assumption. However other counterions may be present and may play some role in widening the spectrum of the relaxation times. The sodium cation is located on the Outer Helmholtz Plane of the Stern layer, which is also called the d-plane (see Fig. 3), because sodium keeps its hydration shell on the mineral surface (Tournassat *et al.* 2009). Therefore it keeps some mobility along the mineral surface. If sodium would form an inner sphere complex with the mineral surface, it would have no tangential mobility along the mineral surface.

To extend the spectral induced polarization model developed by Leroy *et al.* (2007) to unsaturated conditions, and following Revil *et al.* (2007), we use the following change of variables to introduce the effect of the saturation of the water phase:  $1/F \rightarrow (s_w - s_w^c)^n / F$  and  $\bar{Q}_V \rightarrow \bar{Q}_V / s_w$  (see also Revil 1999), where  $F$  is the formation factor and  $n$  is the saturation exponent also called the second Archie's exponent (Archie 1942).

The polarization of the Stern layer is obtained by using the approach developed by Schwarz (1962). This approach is based on the assumption that there are no exchange of ions between the Stern and the diffuse layers. This assumption seems valid because the kinetics of ion sorption/desorption in the Stern layer is slow (typically several hours). We consider therefore that the movement of the ions in the Stern layer follows tangentially the pore water/mineral interface and that the characteristic length scale associated with this polarization mechanism is the size of the grains. In the model developed by Schwarz (1962), the relaxation time for the electromigration of an ion of species  $i$ ,  $\tau_i$  (in s), is therefore related to the particle radius  $a$  (in m) and to the diffusion coefficient of the ion  $i$  in the Stern layer  $D_S^i$  by,

$$\tau_i = \frac{a^2}{2D_S^i}. \quad (8)$$

This time constant corresponds to the relaxation time of the diffusion process of the counterions in the Stern layer with a characteristic distance  $a$ . In our model, the diffuse layer is homogenized with the pore water phase using the Donnan equilibrium approach (Revil & Linde 2006). We do not consider polarization for the diffuse layer because it forms a continuous phase through the porous material. In contrast, the Stern layer polarizes because it is discontinuous.

Because the clay fraction of the Callovo–Oxfordian clay-rock is mainly composed of illite and interstratified illite–smectite clays, we will consider only the response of illite and smectite to define the spectral induced polarization of the clay-rock. These minerals are coated by a Stern layer. We assume that all counterions are  $\text{Na}^+$ . If all grains had the same grain radius  $a_0$ , the Stern layer complex conductivity  $\bar{\sigma}_S$  could be computed by (Leroy & Revil 2009).

$$\bar{\sigma}_S(a_0, \omega) = \left( \frac{2\Sigma_S^\infty}{a_0} - \frac{2}{a_0} \frac{\Sigma_S^\infty}{(1 - i\omega\tau_{\text{Na}}^0)} \right), \quad (9)$$

with  $\omega$  the angular frequency (in  $\text{rad s}^{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  is the frequency in Hertz),  $a_0$  is a grain size and  $\tau_{\text{Na}}^0$  is the associated relaxation time associated with the backdiffusion of the counterions in the Stern layer. At very low frequencies  $\omega \ll 1/\tau_{\text{Na}}^0$ , there is no contribution from the Stern layer to surface conductivity because of the diffusion of the counterions. At high frequencies, diffusion does not have the time to occur and therefore conductivity increases because of the contribution of the Stern layer conductivity. The parameter  $\Sigma_S^\infty$  corresponds therefore to the contribution of the Stern layer at high frequencies. This contribution is defined by (Leroy & Revil 2009).

$$\Sigma_S^\infty = e\beta_{\text{Na}}^S \Gamma_{\text{XNa}}^0, \quad (10)$$

(see also Revil *et al.* 1999; Revil & Leroy 2001) where  $e$  is the elementary charge,  $\beta_{\text{Na}}^S$  is the ionic mobility of the sodium in the Stern layer (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ). The mobility  $\beta_{\text{Na}}^S$  and the diffusion coefficient  $D_S^i$  are related to each other by the Nernst–Einstein relationship. The complex conductivity of the Stern layer  $\sigma_S^*$  (in  $\text{Sm}^{-1}$ ) is determined as (Leroy & Revil 2009).

$$\sigma_S^* = \bar{\sigma}_S + i\omega\varepsilon_s, \quad (11)$$

$$\varepsilon_s = 4.5\varepsilon_0, \quad (12)$$

where  $\varepsilon_s$  represents the dielectric permittivity of the clay minerals ( $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ , the dielectric permittivity of vacuum). The effect of the grain size distribution is obtained by convoluting the response obtained for a single grain with the particle size distribution (PSD) (see Leroy & Revil 2009). The PSD is related to the distribution of the relaxation times through eq. (8).

The conductivity of the pore water needs to be computed accounting for the presence of  $Q$  ionic species and the effect of the diffuse layer. Generalizing the result obtained by Revil & Linde (2006) for the saturated case, the conductivity of the water phase (in  $\text{Sm}^{-1}$ ) in unsaturated condition is defined by,

$$\bar{\sigma}_f = \sum_{i=1}^Q q_i \beta_i \frac{\bar{C}_i}{s_w}, \quad (13)$$

where  $\beta_i$  is the ionic mobility of the species  $i$  in the solution (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ). We see therefore that the conductivity of the water phase depends strongly on the saturation of the water phase and increases with the saturation. A complex pore water conductivity  $\sigma_f^*$  can be defined as,

$$\sigma_f^* = \bar{\sigma}_f + i\omega\varepsilon_f, \quad (14)$$

with  $\varepsilon_f = 81\varepsilon_0$  the dielectric permittivity of water (at standard atmospheric pressure and at  $25^\circ\text{C}$ ).

We need now an expression for the conductivity of the representative elementary volume,  $\sigma^*$ , in unsaturated conditions. This is done by extending the result obtained by de Lima & Sharma (1992) and Revil *et al.* (2007) using the change of variable  $1/F \rightarrow (s_w - s_w^c)^n / F$  and  $\bar{Q}_V \rightarrow \bar{Q}_V / s_w$ . This yields,

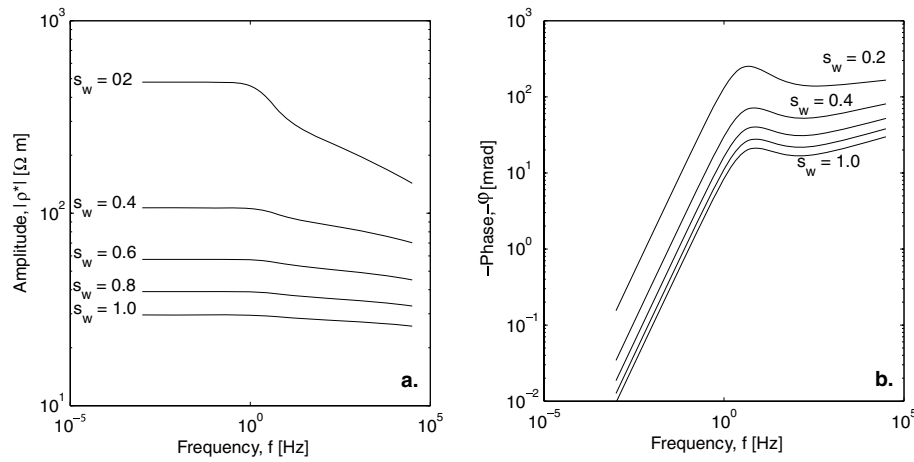
$$\sigma^* = \frac{1}{F} [(s_w - s_w^c)^n \sigma_f^* + (F - 1) \sigma_S^*] \quad (15)$$

This model accounts for the Maxwell–Wagner polarization. This electrical conductivity model is part of the generalized framework proposed by Revil & Linde (2006) and Revil *et al.* (2007) to describe transport properties of saturated and unsaturated microporous media. This framework presents the important advantage to propose the determination of the macroscopic transport properties in a porous medium from a couple of intrinsic material properties that can be transposed from one macroscopic property to the other. From these fundamental properties, it becomes therefore possible to predict a wide variety of transport properties of the porous material (e.g. Jougnot *et al.* 2009 used the formation factor determined from electrical conductivity measurements to determine the diffusion coefficient of ionic tracers in core samples of the Callovo–Oxfordian clay-rock).

### 3.2 Sensitivity analysis

The previous model of induced polarization is based on seven independent parameters: (1) the formation factor,  $F$ , (2) the saturation index,  $n$ , (3) the percolation threshold,  $s_w^c$ , (4) the Donnan equilibrium potential,  $\varphi_m$ , (5) the surface site density of the counterions in the Stern layer,  $\Gamma_{\text{Na}}^0$  and (6) and (7) at least two parameters describing the grain size distribution (a mean and a standard deviation for a log normal probability distribution for instance).

The formation factor of the Callovo–Oxfordian clay-rock, in unit C2b1 and C2b2, is comprised between 15 and 140 (Jougnot *et al.* 2009). The saturation exponent  $n$  has been studied by Jougnot & Revil (2008) using a model for the thermal conductivity in unsaturated conditions that was applied to the Callovo–Oxfordian



**Figure 4.** Sensitivity of the spectral induced polarization model with respect to the saturation of the water phase  $s_w$ . (a). Amplitude of the resistivity response versus frequency. (b). Phase versus frequency.

clay-rock. They obtained  $n = 2.0$ . No values exist for  $s_w^c$  for the Callovo–Oxfordian clay-rock. Revil & Jougnot (2008) previously considered  $s_w^c = 0.1$  as a reasonable value. We will see below that a correct estimate seems to be higher than this value. Considering the pore water composition determined by Gaucher *et al.* (2006) (the THERMOAR model reported in Table 2), the Donnan equilibrium potential,  $\varphi_m$ , is comprised between  $-54$  and  $-24$  mV (see Jougnot *et al.* 2009). From Leroy & Revil (2009), the surface site density,  $\Gamma_{Na}^0$ , is comprised between  $0.632 \text{ nm}^{-2}$  for pure smectite to  $1.12 \text{ nm}^{-2}$  for pure illite. The particle size distribution in consolidated clay-stones is difficult to determine experimentally because of the existence of the tactoids. As discussed above in Section 3.1, the distribution of the relaxation times,  $\tau$ , is related to the grain size distribution. We consider below a Cole–Cole distribution to characterize the distribution of the relaxation times (Cole & Cole 1941; Bötcher & Bordewijk 1978):

$$f(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin[\pi(c-1)]}{\cosh[c \ln(\tau/\tau_0)] - \cos[\pi(c-1)]}, \quad (16)$$

$$\int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1, \quad (17)$$

where  $\tau_0$ , is the main relaxation time (in s) and  $c$  is the Cole–Cole exponent. This distribution is symmetric for  $\tau = \tau_0$ . Leroy & Revil (2009) obtained  $c = 0.76 \pm 0.05$  for the Mancos clay-rock and  $c \in [0.60; 0.84]$  for illites and smectites. This distribution is convoluted with the expression obtained for the Stern layer surface conductivity for a single grain, see eq. (9). In our model, the grain size distribution follows a Cole–Cole distribution and to this distribution is associated a distribution of relaxation time that follows also a Cole–Cole distribution. This is very different than taking an empirical Cole–Cole model to describe the modulus and the phase of the resistivity.

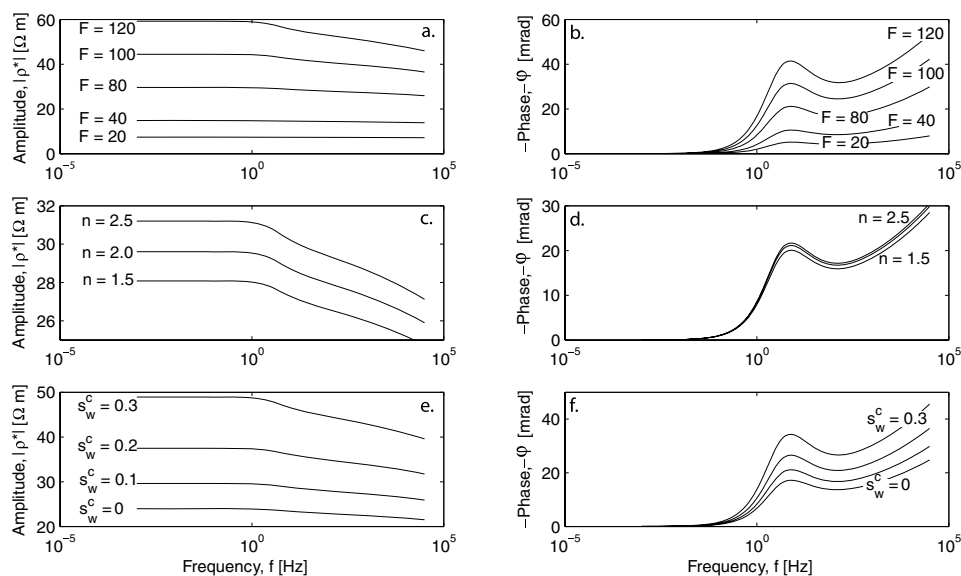
To perform a sensitivity analysis, the values of the seven key-parameters of our spectral induced polarization model can be chosen as follow:  $F = 80$ ,  $n = 2.0$ ,  $s_w^c = 0.10$ ,  $\varphi_m = -40$  mV,  $\Gamma_{Na}^0 = 1 \text{ nm}^{-2}$ ,  $c = 0.85$  (smectite-A in Leroy & Revil 2009) and  $\tau_0 = 3.80 \times 10^{-2}$  s (this corresponds to a grain diameter equal to  $10^{-5}$  m and an ionic mobility in the Stern layer of  $\beta_{Na}^S = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , according to eq. (8)). We present the spectral induced polarization data of our sensitivity test by showing the mod-

ulus of the complex resistivity  $|\rho^*|$  (the inverse of the complex conductivity in Ohm m) and the phase  $\varphi$  ( $\varphi = -\arctan[\text{Im}(\sigma^*)/\text{Re}(\sigma^*)]$ , in rad where  $\text{Im}(\sigma^*)$  represents the quadrature conductivity and  $\text{Re}(\sigma^*)$  represents the in phase conductivity). By convention, we will always plot  $(-\varphi)$  expressed in mrad.

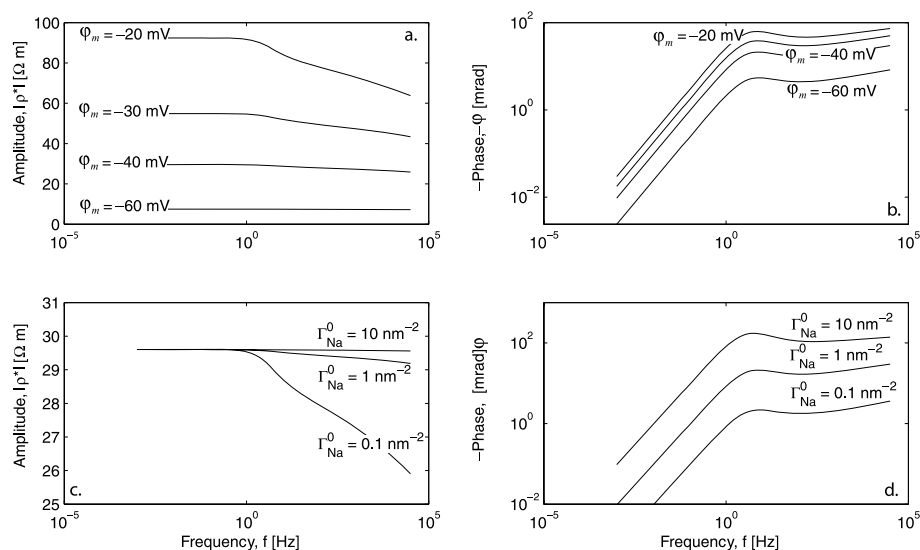
The first parameter we investigate is the saturation  $s_w$ . Fig. 4 shows the influence of the saturation with  $s_w \in \{0.2; 1\}$ . As expected, the amplitude of the complex resistivity increases with the desaturation of the porous material because of the insulating non-wetting phase (Fig. 4a). The phase also increases when the saturation decreases (Fig. 4b). This is because the presence of a non-wetting and insulating phase creates a new interface having an effect on the Maxwell–Wagner polarization. However, because the density of the counterions has also changed in the pore water, the presence of air has also an effect on the polarization of the Stern layer.

Fig. 5 shows the influence of  $F$ ,  $n$  and  $s_w^c$  upon the spectral induced polarization response of a clay-rock. All these parameters influence the response in the same way: when they increase, both the amplitude of the complex resistivity,  $|\rho^*|$  and the phase,  $-\varphi$ , increase (see Fig. 5). The sensitivity of our model to the two geochemical parameters ( $\varphi_m$  and  $\Gamma_{Na}^0$ ) is shown in Fig. 6. The Donnan equilibrium potential influences the signal in the same way as  $F$ ,  $n$  and  $s_w^c$ . The surface site density influences the model in a completely different way. When  $\Gamma_{Na}^0$  increases, the amplitude increases at high frequencies ( $>1$  Hz) but not at low frequency ( $<1$  Hz) where the phase decreases (Fig. 6). This implies that the effect of the surface site densities is different on the Maxwell–Wagner polarization, which dominates at high frequencies. This influence is made through the effect of surface conductivity, which changes the apparent conductivity of the grains. At low frequencies (below 10 Hz in the present case), the response is dominated by the polarization of the Stern layer.

We investigate now the influence of the distribution of the relaxation times by analysing the sensitivity of the model to the two parameters  $\tau_0$  and  $c$  (see Fig. 7). We note that the mean relaxation time and the Cole–Cole exponent influence the high frequency part of the amplitude ( $>10$  Hz) (Figs 7a and d).  $c$  also modifies the phase mainly at high frequency (Fig. 8b), while  $\tau_0$  completely shifts the peak of the phase. A lower value of  $\tau_0$  (smaller mean grain size or higher ionic mobility in the Stern Layer) corresponds to a shift of the critical frequency  $f_c$  to the high frequency [ $f_c = 1/(2\pi\tau_0)$ ]. A



**Figure 5.** Sensitivity analysis of the spectral induced polarization model with respect to the formation factor,  $F$ , the saturation index,  $n$  and the value of the critical water saturation,  $s_w^c$ . The frequency range investigated is comprised between 1 mHz and 10 kHz and the calculations are performed for a water-saturated material. (a, c, e) Amplitude of the resistivity versus frequency. (b, d, f) Phase versus frequency.



**Figure 6.** Influence of the two geochemical key parameters of the model (namely the Donnan equilibrium potential,  $\phi_m$  (a and b), and the surface site density in the Stern layer,  $\Gamma_{Na}^0$ ) on the spectral induced polarization response for the frequency range 1 mHz–10 kHz at saturation. (a and c) Amplitude of the resistivity versus the frequency. (b and d) Phase versus the frequency.

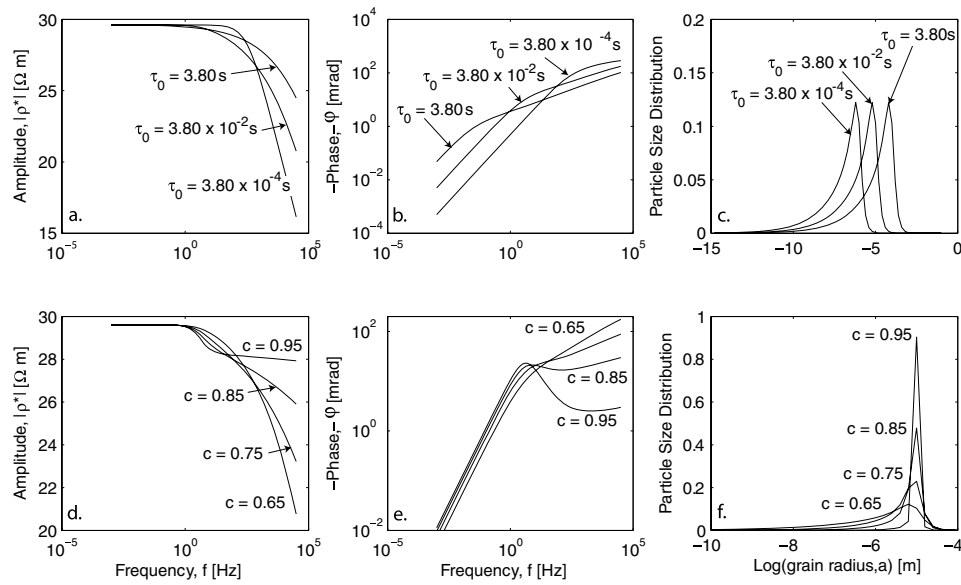
lower value of  $c$  corresponds to a broader distribution of grain size. Consequently, this leads to a broader phase distribution, because the phase is strongly linked to the Stern layer polarization [the Stern layer contribution to the surface conductivity depends on the grain size, see eq. (9)].

## 4 EXPERIMENTAL MEASUREMENTS

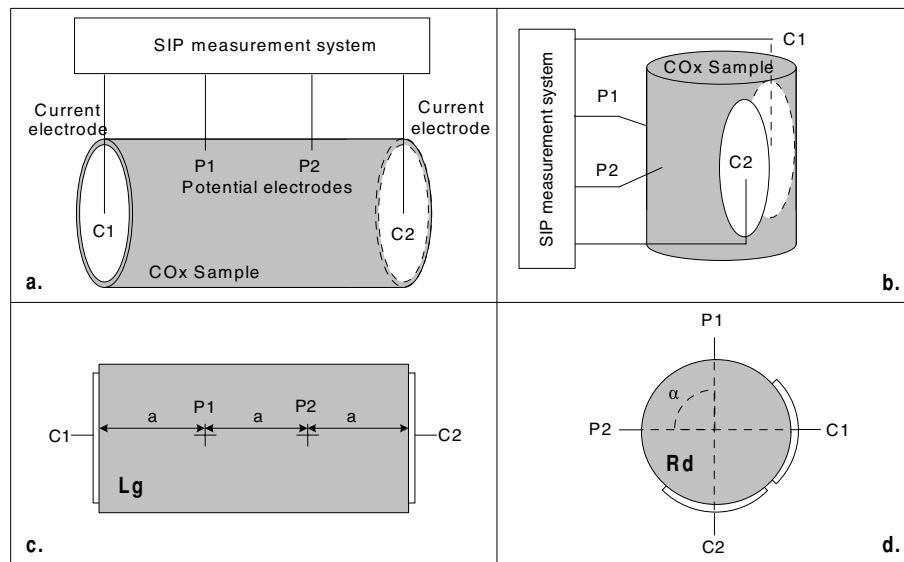
### 4.1 Description of the rock samples

In the present contribution, we only study the spectral induced polarization response of Callovo–Oxfordian clay-rock sam-

ples. Due to the formation depth and the diagenetic phenomena, the Callovo–Oxfordian clay-stone is a very consolidated rock (ANDRA 2005) and samples do not fall apart after extraction. The samples used for the experiments have been extracted from the Callovo–Oxfordian layer at Bure (Meuse/Haute-Marne, France) by drilling with a NaCl saturated mud. The core samples have been extracted from the C2b1 and C2b2 units. The clay-rock has been sampled as a series of  $\sim 20$  cm long cylinders at different depths. The EST433 samples have been resampled to avoid the NaCl contamination and then became parallelepiped-like. All the samples have been conditioned in double hermetic aluminium bags and confined in polystyrene during the transport to avoid the perturbations. However a fraction of the samples have been broken during the



**Figure 7.** Influence of the two parameters controlling the particle size distribution (namely the mean relaxation time,  $\tau_0$  and the Cole–Cole exponent,  $c$ ) on the amplitude of the resistivity versus frequency and the phase versus frequency distributions. The sensitivity analysis is performed for the frequency range 1 mHz–10 kHz and for the saturated case ( $s_w = 1$ ). (a and d) Amplitude of the resistivity. (b and e) Phase. (c and f) Particle size distribution.



**Figure 8.** Experimental setups used for the spectral induced polarization measurements. (a, c) Sketch of the Lg-setup. Views from the side and the top, respectively. (b and d) Sketch of the Rg-setup. Views from the side and the top, respectively.

transportation. While opening, the samples were already partially unsaturated ( $s_w^i \in [0.75; 0.81]$ ). In order to limit the perturbation in the clay-stone pore space, we have decided not to resaturate the samples prior to our experiments. For the experiments, we used five samples from two boreholes at different depths (from units C2b1

and C2b2) and with different sizes (Table 3). We resampled some of the broken samples to make them usable for our experiments. Note that the resampling has been done with dry air to avoid sample pollution and/or osmotic perturbation (which could yield to the sample disintegration).

**Table 3.** Description of the core samples (the depth corresponds to the middle of the sample).

Sample	Borehole	Depth (m) <sup>a</sup>	Lithofacies	Length (m)	Diameter (m)
EST27906	EST423	518.16	C2b2	0.194	0.100
EST28144	EST423	582.16	C2b1	0.059	0.098
EST29296	EST433	617.52	C2b1	0.108	0.063
EST29300	EST433	624.38	C2b1	0.167	0.055
EST30749	EST433	608.07	C2b2	0.078	0.063

#### 4.2 Experimental setup

The Spectral Induced Polarization method is based on the measurements of the complex resistivity  $\rho^*$  (in  $\Omega\text{m}$ ) over several decades of frequency (usually from 1 mHz to 10 kHz). The complex resistivity is the inverse of the complex conductivity:  $\rho^* = 1/\sigma^*$ . What is actually measured is the complex impedance  $Z^*$  (in  $\Omega$ ) between the end-faces of a cylindrical sample for instance (Pelton *et al.* 1983):

$$Z^*(\omega) = \frac{U}{I} = |Z^*(\omega)| e^{i\varphi(\omega)}, \quad (18)$$

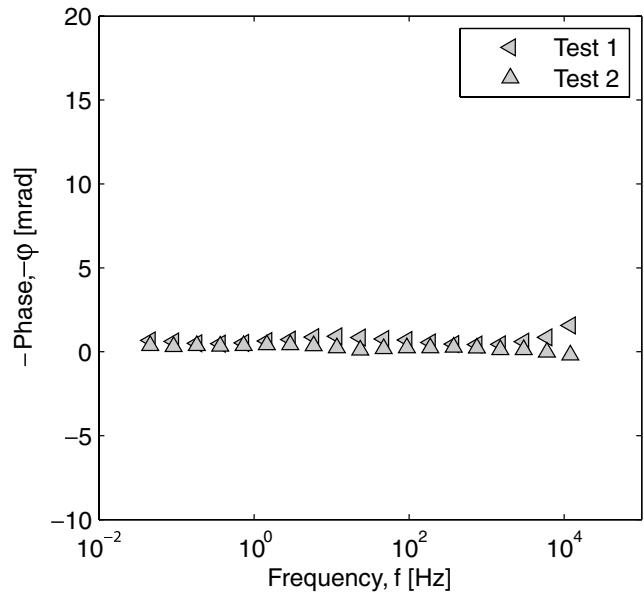
where  $U$  is the voltage between the end-face boundaries of the sample,  $I$  the magnitude of the current which goes through the sample, and  $|Z^*(\omega)|$  and  $\varphi(\omega)$  are the amplitude and the phase of the complex impedance, respectively. The complex resistivity  $\rho^*$  is related to  $Z^*$  by a geometrical factor  $K$  (in m) by:  $\rho^*(\omega) = K Z^*(\omega)$ . This geometrical factor takes into account not only the position of the electrodes on the sample, but also the size and the shape of the samples. The complex resistivity  $\rho^*$  can be recasted into a modulus  $|\rho^*(\omega)|$  and a phase  $\varphi(\omega)$ . In the present contribution, amplitude will always stand for the resistivity amplitude. The phase is the same for the resistivity and the impedance.

Considering the geometry of samples #EST27906, #EST29296 and #EST29300, we choose the same electrode array than proposed by Cosenza *et al.* (2007). It is a Wenner- $\alpha$  type array (see Figs 8a and c for details). This setup is called the Lg-setup below. The lengths of samples #EST28144 and #EST30749 were too short to use the Lg-setup. Therefore, we tried a different approach by putting the electrodes on the side of the core samples (name the Rd-setup below). Instead of the length of the sample, we used a constant angle  $\alpha = 45^\circ$  between each electrode (see Figs 8b and d for details). Due to the orientation of the boreholes in the Callovo-Oxfordian formation, the Lg-setup corresponds to electrical measurements perpendicular to the stratification while the Rd-setup provides measurements parallel to the stratification.

Both setups are composed by two current electrodes (C1 and C2) and two potential electrodes (P1 and P2). All these electrodes were developed in the medical world. We found that they allow the best contact, and thus the lowest contact resistance, among various tested electrodes. The current (or source) electrodes are used to inject an alternative current at different frequencies. We choose the round 50 mm diameter electrodes to fit the different sample sizes. They have thin carbon films to improve the contact (Dura-Stick II). The potential electrodes are electrocardiogram (ECG) electrodes: their silver-silver chloride (Ag/AgCl) composition made them non-polarizable (3M Red Dot). Each of these electrodes correspond to a round 10 mm diameter metal disk, galvanized with silver and covered with a soft sponge imbibed of a AgCl gel. For the computation of the geometrical constant  $K$ , it is important to note that the current electrodes have a diameter of 50 mm while the potential electrodes are nearly punctual.

The non-polarizability of the potential electrodes has been validated using porous and electrically inert samples. For example, a clean (clay-free) limestone sample saturated with a saline NaCl brine ( $0.78 \text{ S m}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ) was used to perform a test as prescribed by Vinegar & Waxman (1984). As predicted, we measured no significant polarization in this case (see Fig. 9).

Spectral induced polarization measurements were performed using the apparatus developed at the Central Laboratory for Electronics, ZEL, at the Forschungszentrum Jülich, in Germany (Zimmermann *et al.* 2008). It is based on a four-electrode system operating in the frequency range 1 mHz–45 kHz. To our knowledge,



**Figure 9.** Test of the spectral induced polarization equipment and the electrodes (3M Red Dot) used to measure the potential response. This experiment is performed with a clean (clay-free) limestone sample saturated with a conductive brine (at  $0.78 \text{ S m}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ). In this condition, we expect the phase to be close to zero in the investigated frequency range in agreement with the experimental data.

its accuracy is unmatched (0.1 mrad between 1 mHz and 1 kHz). We have tested the linearity of the system to check the influence of the input voltage on the measured currents (Fig. 10). This test shows that the spectral induced polarization mechanisms involved in these experiments are linear for applied voltage differences higher than 0.1 V. In all the experiment, we used  $U = 5 \text{ V}$  for the applied voltage.

For each electrode configuration set-up, we need to convert the measured resistance into a resistivity by using a geometrical coefficient, which depends on the position of the electrode, their extension, and the geometry of the sample. Considering the sample and the measurement setup (Lg or Rd) discussed above, we determined the values of  $K$  by solving the Laplace equation with source current terms using the finite element code COMSOL Multiphysics 3.4 accounting for the geometry of the core sample and the geometry of the electrodes discussed above. The values of these coefficients are reported in Table 4.

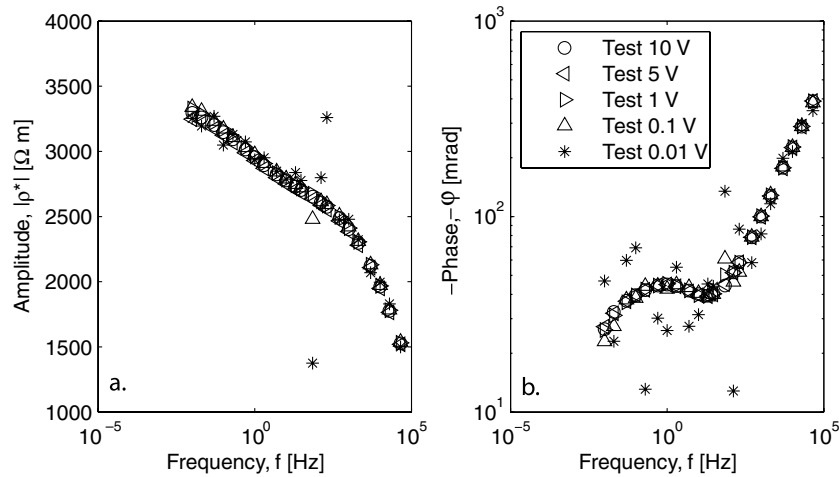
#### 4.3 Drying procedure

We dried the core samples in two phases: (1) We call the first phase the desaturation phase while (2) the second phase is termed the heating phase (see Cosenza *et al.* 2007 and Ghorbani *et al.* 2009 for more details about this procedure). The studied samples were already partially unsaturated at the beginning of the experiments. We choose not to resaturate them to avoid possible perturbations like the swelling associated with changes in pore water composition. The saturations of the samples have been monitored through their weight with a precise balance ( $\pm 0.1 \text{ g}$ ). The sample water saturations have been calculated from:

$$s_w = \frac{w \rho_d}{\phi \rho_w}, \quad (19)$$

where  $w = (m_{\text{meas}} - m_d)/m_d$  is the gravimetric water content with  $m_{\text{meas}}$ , the measured mass, and  $m_d$ , the dry mass of the sample.  $\phi$





**Figure 10.** Linearity test of the equipment used to perform the spectral induced polarization measurements in the frequency range 10 mHz–45 kHz. We used a partially saturated Callovo–Oxfordian core sample EST29300. (a) Amplitude of the resistivity versus the frequency. (b) Phase versus the frequency. We used the following input voltages: 10, 5, 1, 0.1 and 0.01 V. Note that the response is independent on the applied voltage (at least for voltages higher than 1 V). The responses conform to the linear Ohm’s law.

**Table 4.** Properties of the samples and experimental setups.

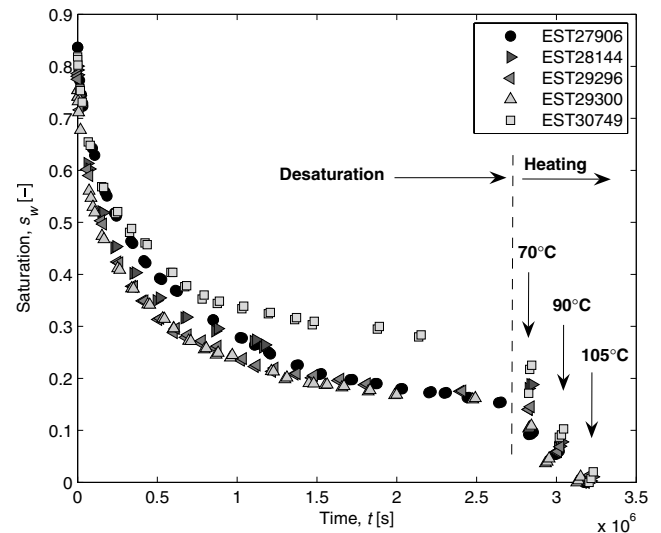
Sample	Setup	Geometrical factor, $K$ (m)	Porosity, $\phi$ (–) <sup>a</sup>	Initial saturation, $s_w^i$ (–) <sup>b</sup>
EST27906	Lg	0.1219	0.157	0.805
EST28144	Rd	0.1756	0.176	0.797
EST29296	Lg	0.0913	0.163	0.770
EST29300	Lg	0.0703	0.146	0.748
EST30749	Rd	0.3835	0.181	0.808

<sup>a</sup>Values from TCMR measurement in the borehole at the sample depth (ANDRA).

<sup>b</sup>Values calculated from the weight measurements with the TCMR porosity.

is the ‘Total Combinable Magnetic Resonance’ (TCMR) porosity,  $\rho_w = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ , and  $\rho_d = (1 - \phi)\rho_g$  are the water and the dry density, respectively (with  $\rho_g = 2690 \text{ kg m}^{-3}$  the grain density, see Gaucher *et al.* 2004 for details). We have decided to use the TCMR porosity (from borehole measurements) as a reliable estimate of the connected porosity because a study by ANDRA (2009) demonstrated that this was indeed the best estimate of the real porosity. The dry mass of the sample have been measured at the end of each experiment with the core samples being 24 hr at 105 °C in an oven. Table 4 presents the values of the porosity and the initial saturation,  $s_w^i$ , for each core sample.

We describe now quickly the desaturation phase. In this phase, the saturation decreases naturally by evaporation at  $T = 22 \pm 2$  °C and the relative humidity  $h_r = 22 \pm 4$  per cent. Spectral induced polarization measurements have been done at different times after we removed the protective bags of the core samples, thus at different levels of the water saturations. The second drying phase is called the ‘heating phase’ because the samples have been put into an oven for 24 hr at three different temperatures (70, 90 and 105 °C). The higher temperature allowed the measurement of the dry mass of the sample,  $m_d$ , for the saturation determination (see above). After each heating step, we have waited a couple of hours (typically 2–4 hr) before the spectral induced polarization measurements were performed. This is the time required for the sample to cool down at room temperature ( $T = 22 \pm 2$  °C). Fig. 11 shows the monitored saturation of the five samples during these two phases.



**Figure 11.** Complete desaturation curves for the five investigated samples as a function of the time and the three heating steps (70, 90 and 105 °C). Note the two phases for the desaturation: the desaturation phase and the heating phase.

## 5 INTERPRETATION

The spectral induced polarization signal can be decomposed into an amplitude  $|\rho^*|$  and a phase  $\phi$ . The behaviour of the amplitude can be compared to the DC resistivity except for the Stern contribution to surface conductivity (there is no contribution of the Stern layer at zero frequency according to the model described by Leroy *et al.* 2008 and Leroy & Revil 2009). We first analysed below the amplitudes (at a given low frequency) and then later the amplitude and the phase versus the frequency.

### 5.1 Interpretation of the amplitudes

We first focus on the amplitude of the complex resistivity at 10 Hz. We use the conductivity model developed by Revil *et al.* (2007) (eq. 15 above), which accounts for the saturation of the water phase. The conductivity of the pore water is calculated from the

THERMOAR geochemical model (see Table 2) and the Donnan equilibrium model discussed by Revil & Linde (2006). In this approach, the contribution of the diffuse layer is accounted for inside the conductivity of the pore water phase. Using a ‘non-DC’ input current, we have to consider the Stern contribution to the surface electrical conductivity  $\sigma_S$ . Therefore the conductivity model has five parameters:  $F$ ,  $n$ ,  $s_w^c$ ,  $\varphi_m$  and  $\sigma_S$ , which is itself determined from a grain size distribution. We determined the values of these five parameters for each core sample using the Simplex algorithm to solve a non-linear optimization procedure. This algorithm is able to optimize parameters value by minimizing a cost function  $G$  defined by the sum of the square residual between the  $N$  measured and calculated conductivities,  $\sigma_{\text{meas}}^k$  and  $\sigma_{\text{calc}}^k$ , respectively

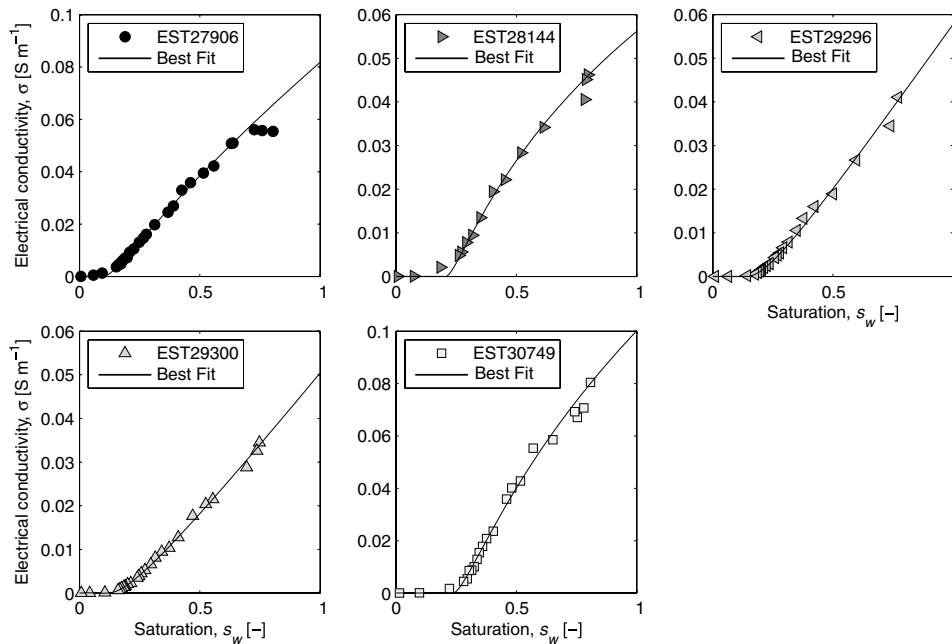
$$\text{Min}G = \sum_{k=1}^N (\sigma_{\text{meas}}^k - \sigma_{\text{calc}}^k)^2. \quad (20)$$

This problem being well posed, we do not need any regularization term. Minimization is performed for both the real and the imaginary parts of the complex conductivity.

Fig. 12 shows that the Revil *et al.* (2007) model fit pretty well the experimental data with the optimized parameters given in Table 5. The optimized values of the different parameters agree with previous data obtained on core samples from the C2b1 and C2b2 units of the Callovo–Oxfordian formation. For example,  $F \in [38; 81]$  and

$\varphi_m \in [-49.5; -37.1]$  mV are consistent with the results obtained by Jougnot *et al.* (2009) and based on the diffusion of ionic tracers and *in situ* osmotic pressures in the Callovo–Oxfordian formation. The range of saturation exponents  $n \in [1.44; 2.04]$  is consistent with the values reported by Jougnot & Revil (2008) who developed a thermal conductivity model for unsaturated Callovo–Oxfordian clay-rocks. This model is an extension of the model developed by Revil (2000) to represent, in a unified framework, the electrical and thermal conductivities of granular media at saturation. The range of values of the saturation threshold  $s_w^c \in [0.10; 0.24]$  obtained from the conductivity measurements provide the first estimate of this parameter for the Callovo–Oxfordian clay-rock. The distribution of the surface conductivity associated with the Stern layer  $\sigma_S \in [0.96; 3.25] \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$  is quite narrow. It is controlled by the density of counterions (sodium in the present case) in the Stern layer. As discussed further, this density is consistent with electrical triple layer calculations (see Leroy *et al.* 2007 and Leroy & Revil 2009).

The two experimental setups (Lg and Rd) have allowed measurements perpendicular and parallel to the bedding planes (Table 5). From these considerations, we see that anisotropy has an influence upon  $n$  and  $s_w^c$ . In fact, the value of  $n$  normal to the bedding is higher than the value of  $n$  parallel to the bedding plane. The opposite occurs for  $s_w^c$ . However these observations should be considered with caution. Indeed in the Rd-setup, the current electrodes are very close to each other. This geometry implies that the current lines are not



**Figure 12.** Comparison between the experimental data for the amplitude of the conductivity as a function of the saturation (measured at a frequency at 10 Hz). The plain line corresponds to the best fit obtained with the model proposed by Revil *et al.* (2007) (see main text). The uncertainties are smaller than the size of the symbols.

**Table 5.** Optimized values for the parameters entering the electrical conductivity model.

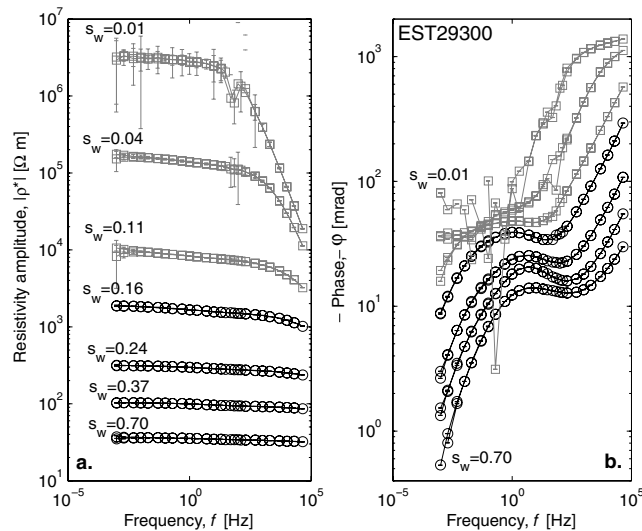
Sample	$F$ (-)	$n$ (-)	$s_w^c$ (-)	$\varphi_m$ (mV)	$\sigma_S$ ( $\text{S m}^{-1}$ )	Stratification
EST27906	44.6	1.79	0.10	-44.1	$1.01 \times 10^{-5}$	Normal
EST28144	80.7	1.44	0.21	-49.5	$1.33 \times 10^{-5}$	Parallel
EST29296	80.0	1.99	0.14	-49.4	$0.99 \times 10^{-5}$	Normal
EST29300	42.6	2.04	0.12	-37.1	$0.96 \times 10^{-5}$	Normal
EST30749	38.0	1.50	0.24	-48.0	$3.25 \times 10^{-5}$	Parallel

homogeneously distributed through each core sample and then the measurements may not be representative of the complete volume of the core samples. The only way to check these observations would be to make electrical measurements with the Lg-setup on core sampled parallel to the bedding planes. This has been done by Cosenza *et al.* (2007) using the Tournemire clay-rock but not in this work using the Callovo–Oxfordian clay-rock.

## 5.2 Amplitude and phase versus frequency

We consider now the whole set of complex resistivity data and compare it to our mechanistic model for unsaturated clay-rocks. Fig. 13 presents the measured data for the spectral induced polarization measurements on the sample #EST29300 at seven different saturations. We can note the similarity in this trend with our model prediction as shown in Fig. 4. Indeed, as expected, the amplitude and the phase increase when the saturation of the water phase decreases. We also observed that after the heating phases, the experimental data are noisy and characterized by high uncertainties (especially after the heating step at 105 °C), which makes them difficult to interpret (Fig. 13). This could be explained by the increase of the contact resistance between the electrodes and the surface of the core samples. In order to avoid misinterpretation of our results, we focus below only with the experiments performed with the Lg-setup excluding the data obtained in the heating phase (samples #EST27906, #EST29296 and #EST29300). In addition, in the heating phase, the formation of microcracks was observed and this creates a strong response upon the spectral induced polarization data (Cosenza *et al.* 2007; Ghorbani *et al.* 2009) and the presence of these microcracks has not yet been accounted for in our model.

In order to compare the experimental data and the proposed model for spectral induced polarization in unsaturated clay-rocks, we need to determine the unknown parameters of the model. In the previous section, we have determined four of the seven key parameters for the



**Figure 13.** Experimental spectral induced polarization data (sample EST29300) at seven different saturations of the water phase and for the frequency range 1 mHz–45 kHz. (a) Amplitude of the resistivity versus the frequency. (b) Phase versus frequency. The black lines and open circles represent the data obtained during the desaturation phase (values of the water saturations:  $s_w = 0.70, 0.37, 0.24$  and  $0.16$ ). The grey lines and the grey open squares correspond to the heating phase ( $s_w = 0.11, 0.04$  and  $0.01$ ).

five core samples:  $F, n, s_w^c$  and  $\varphi_m$  (the values of these parameters are reported in Table 5). We used Leroy & Revil (2009) measurements in saturated clay-rich porous media for the three other parameters ( $\Gamma_{Na}^0, \tau_0$  and  $c$ ). These sets of values are considered to be prior values in the following. In order to find the best fit for each measurement, thus for the different saturations, we used a simple trial and error method from the prior parameters. Note that we optimize the whole complex signal: amplitude and phase at the same time.

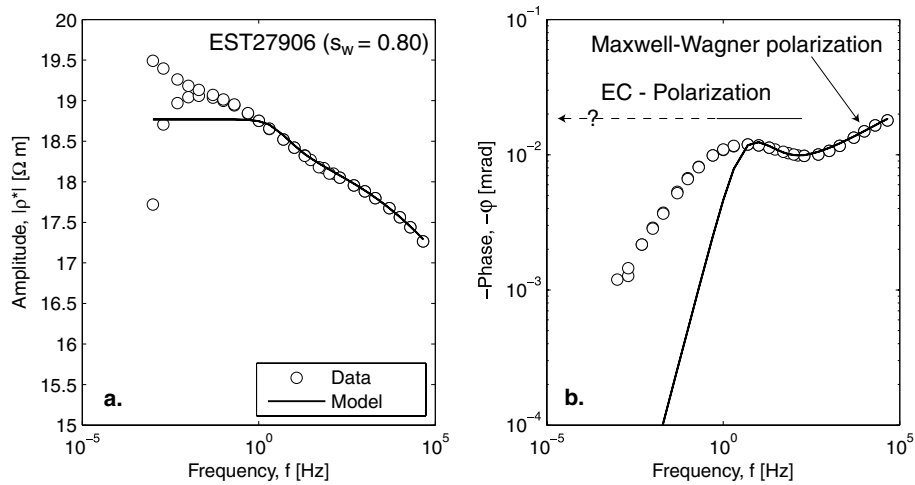
The measurements on the sample #EST27906 (at  $s_w = 0.82$ ) have been fitted by the proposed model with the following parameters:  $F = 54.5, n = 1.79, s_w^c = 0.10, \varphi_m = -44.1$  mV,  $\Gamma_{Na}^0 = 0.891$  nm<sup>-2</sup>,  $\tau_0 = 3.46 \times 10^{-2}$  s and  $c = 0.855$ . Fig. 14 shows that our model is able to fit pretty well the measured complex resistivities (total rms = 4.18 per cent with equal weight given to the in phase and quadrature conductivities). Dividing the frequency range in two parts, we see that the model perfectly fits the amplitude and the phase for frequencies higher than 1 Hz (Leroy *et al.* 2008; Leroy & Revil 2009). At lower frequencies, the predicted amplitudes are still pretty close to the experimental data, but the modelled phase underpredicts the data.

Fig. 15 shows the comparison between the measurements, during the desaturation procedure, and the prediction of the model. At low saturations, the measured Maxwell–Wagner polarization is higher than predicted by the model (from 1 to 15 kHz). The measured polarization is very well fitted between 1 Hz and 1 kHz.

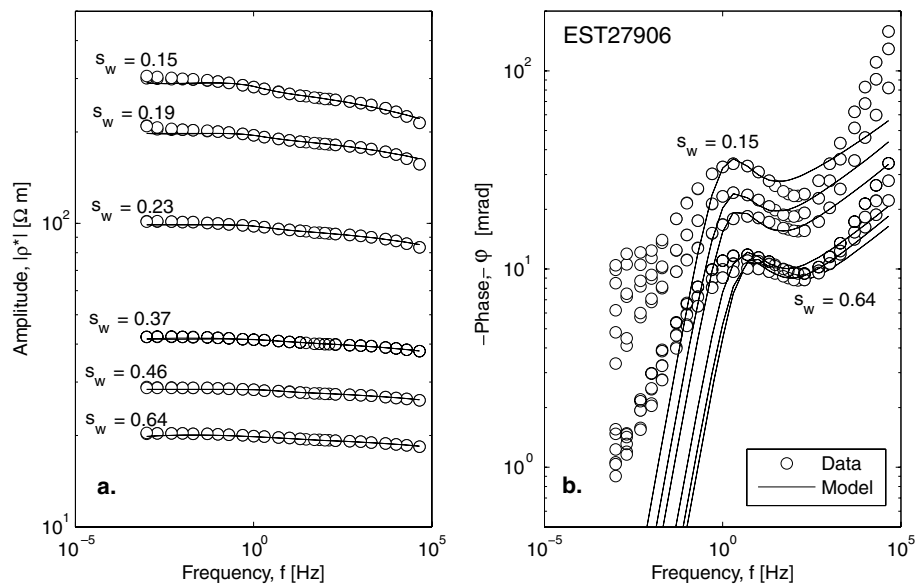
Three explanations could explain the observed mismatch at low frequencies. (1) Another mechanism (like membrane polarization, see discussion in Leroy & Revil 2009) may occur at low frequencies and has not been accounted for in our model. (2) A second possibility is that we have only considered sodium as the only counterion responsible for the polarization of the Stern layer. Maybe this assumption is too restrictive. Other cations are sorbed and may participate to the polarization of the Stern layer broadening the distribution of the relaxation times of the polarization of this layer in the frequency domain. (3) We have considered an unimodal distribution of the relaxation time distribution. However, the distribution of the relaxation times may be multimodal (e.g. Ghorbani *et al.* 2009 used a double Cole–Cole model to fit their data). The mean relaxation time,  $\tau_0$ , corresponds to a grain radius of 9.5  $\mu$ m consistent both with the size of the tactoids and the size of the silica and carbonates grains.

The estimates of the model parameters determined by the best fits between the model and the data for core samples #EST27906, #EST29296 and #EST29300, are displayed in Fig. 16 as a function of the saturation. Note that the values of  $n, s_w^c$  and  $\varphi_m$  optimized using the amplitude data at 10 Hz gave the best fit (Table 5). The optimized values of  $F$  and  $c$  are independent on the saturation (see Figs 16a and b, respectively). This is consistent with the fact that the formation factor characterizes the topology of the pore space (Revil & Cathles 1999) and the exponent  $c$  characterizes the broadness of the grain size distribution (Leroy *et al.* 2008). The mean values of the formation factor are  $\bar{F} = 46.1 \pm 1.8, 85.5 \pm 5.1$  and  $44.1 \pm 2.2$  for the core samples #EST27906, #EST29296 and #EST29300, respectively. These values are consistent with those reported in Table 5. The mean values of the Cole–Cole exponents are  $\bar{c} = 0.852 \pm 0.005, 0.854 \pm 0.009$  and  $0.827 \pm 0.006$ , for the core samples #EST27906, #EST29296 and #EST29300, respectively.

We found that  $\tau_0$  and  $\Gamma_{Na}^0$  vary slightly with the saturation. Fig. 16(c) shows that  $\tau_0$  increases when the saturation decreases. This observation is consistent with one the two  $\tau$  of the fit by a double Cole–Cole model in the work of Ghorbani *et al.* (2009).



**Figure 14.** Comparison between the EST27906 measurement and the proposed model (for  $s_w = 0.80$ ): (a) Amplitude versus frequency. (b) Phase versus frequency (from 1 mHz to 45 kHz) (rms = 4.18 per cent). The Maxwell–Wagner polarization dominates at frequencies higher than 1 kHz. Below 1 kHz, the induced polarization response of the core sample is dominated by the polarization of the Stern layer. EC stands for the electrochemical polarization of the Stern layer.



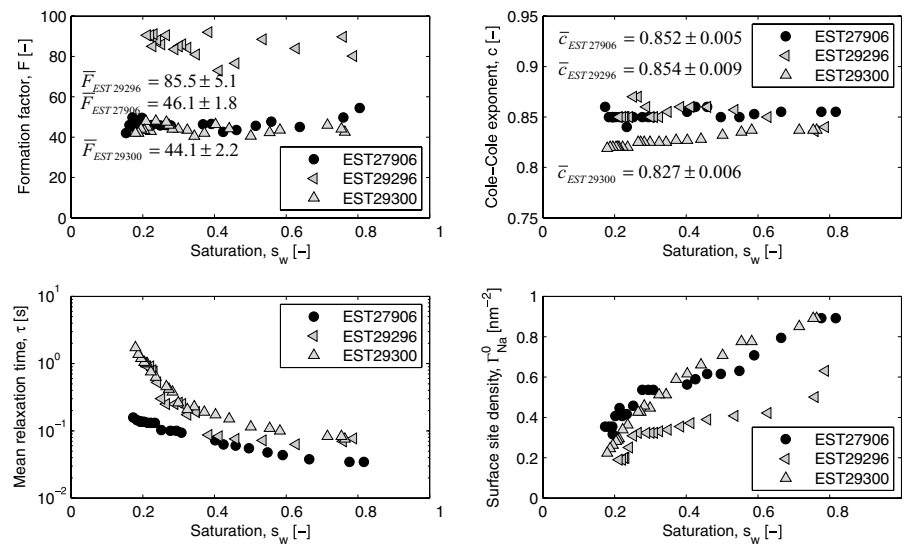
**Figure 15.** Comparison between the spectral induced polarization measurements from 1 mHz to 45 kHz (sample EST27906) and the proposed model (at six different saturations of the water phase). (a) Amplitude of the complex resistivity versus frequency. (b) Phase versus frequency. The plain lines correspond to the model predictions.

Ghorbani *et al.* (2009) explain this variation by textural changes. In fact, the clay mineral deformation (shrinkage) might break Stern layer connection inside the tactoids, and then increase the Stern layer diffusion path, thus the relaxation time. These results could confirm that the polarization of the Stern layer occurs in the tactoids and not around the coarse grains. This implies that the relaxation time distribution in such complex medium does not correspond directly to the particle size distribution, but more to a Stern diffusion path distribution inside the clay aggregates. In that case,  $\tau$  would not be related to the grain radii but to the characteristic length of the tactoids. This explanation seems to be more realistic considering the complex geometry of clay assembly in consolidated clay-rocks (see Montes *et al.* 2004 for Scanning Electron Microscope pictures of the Callovo–Oxfordian at 10 and 50  $\mu\text{m}$  scale). We observe also that the surface site density of sodium counterions in the Stern layer diminishes when the water saturation decreases.

This could be due to the disconnection of the Stern layers inside the tactoid.

## 6 CONCLUSIONS

We proposed a mechanistic model of spectral induced polarization to unsaturated clay-rocks. Sensitivity tests were conducted to determine the influence of saturation and seven key parameters on the modulus and phase of the complex resistivity. The model was successfully tested against experimental data on partially saturated core samples from the Callovo–Oxfordian formation. The model agreed with the amplitude of the conductivity (at 10 Hz) as a function of saturation. Then, we showed that the model was able to reproduce the complex conductivity behaviour of the medium at high frequencies ( $> 1$  Hz) for water saturations comprised between 0.2 and 0.8. The polarization of the Stern layer that seems to take



**Figure 16.** Evolution of the optimized model parameters as a function of the saturation: (a) the formation factor,  $F$ , (b) the Cole–Cole exponent,  $c$ , (c) the mean relaxation time,  $\tau$  and (d) the surface site density,  $\Gamma_{Na}^0$ . Note that the optimized values of  $n$ ,  $s_w^c$  and  $\varphi_m$  are constant for all the saturations. The dependence of the relaxation time with the saturation is opposite to that observed by Binley *et al.* (2005).

place at the scale of clay aggregates (tactoids) is related to a characteristic length that depends on the saturation of the water phase. In a future work, we will take into consideration the polarization of the Stern by several counterions with different valences and mobilities. In our opinion that would allow us to improve the fit at low frequencies ( $< 1$  Hz). We will also take into account the membrane polarization mechanism to produce a more complete theory.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank the French National Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA) for its support. The Ph.D. thesis of Damien Jougnot is supported by ANDRA. D. Jougnot strongly thanks S. Altmann, D. Coelho and J.C. Robinet for fruitful discussions. A. Revil and D. Jougnot thank T. Young for his support at CSM and M. Batzle for his advices, and G. Okay for her help. We thank Andreas Weller, an anonymous referee and the Associate Editor Jörg Renner for the quality of the constructive comments and the speed of the review process.

## REFERENCES

- ANDRA, 2005. Dossier 2005 argile–Référentiel du site de Meuse/Haute Marne, Internal Report ANDRA n°C.RP.ADS.04.0022.
- ANDRA, 2008. Porosité totale des argilites du Callovo-Oxfordien, Internal Report ANDRA n°KMFIAEAP080032.
- ANDRA, 2009. Dossier 2009 Argile, Référentiel du site de Meuse Haute-Marne, Internal report ANDRA.
- Archie, G.E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. AIME*, **146**, 54–62.
- Binley, A., Slater, L.D., Fukes, M. & Cassiani, G., 2005. Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstones, *Water Resour. Res.*, **41**, W12417, doi:10.1029/2005WR004202.
- Blaschek, R., Hördt, A. & Kemna, A., 2008. A new sensitivity-controlled focusing regularization scheme for the inversion of induced polarization data based on the minimum gradient support, *Geophysics*, **73**, F45–54.
- Börner, F.D., Schopper, J.R. & Weller, A., 1996. Evaluation of transport and storage properties in the soils and groundwater zone from

- induced polarization measurements, *Geophys. Prospect.*, **44**, 583–601, doi:10.1111/j.1365-2478.1996.tb00167.x.
- Böttcher, C.J.F. & Bordewijk, P., 1978. *Theory of Electric Polarization*, Vol. II, Dielectrics in Time-Dependent Fields, Elsevier Science, Amsterdam.
- Chen, J., Kemna, A. & Hubbard, S.S., 2008. A comparison between Gauss-Newton and Markov-chain Monte Carlo-based methods for inverting spectral induced-polarization data for Cole-Cole parameters, *Geophysics*, **73**, 247–258.
- Cole, K.S. & Cole, R.H., 1941. Dispersion and adsorption in dielectrics (I), *J. Chem. Phys.*, **9**, 341–351.
- Cosenza, P., Ghorbani, A., Florsch, N. & Revil, A., 2007. Effects of drying on the low-frequency electrical properties of Tournemire argillites, *Pure appl. Geophys.*, **164**, 2043–2066, doi:10.1007/s00024-007-0253-0.
- Cosenza, P., Ghorbani, A., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Jougnot, D. & Florsch, N., 2008. A physical model of the low-frequency polarization of clay-rocks, *J. geophys. Res.*, **113**, B08204, doi:10.1029/2007JB005539.
- Davidson, D.W. & Cole, R.H., 1950. Dielectric relaxation in glycerine, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417.
- de Lima, O.A.L. & Niwas, S., 2000. Estimation of hydraulic parameters of shaly sandstone aquifers from geoelectrical measurements, *J. Hydrol.*, **235**, 12–26, doi:10.1016/S0022-1694(00)00256-0.
- de Lima, O.A.L. & Sharma, M.M., 1990. A grain conductivity approach to shaly sandstones, *Geophysics*, **55**, 1347–1356.
- de Lima, O.A.L. & Sharma, M.M., 1992. A generalized Maxwell-Wagner theory for membrane polarization in shaly sands, *Geophysics*, **57**(3), 431–440, doi:10.1190/1.1443257.
- Gaucher, E. *et al.*, 2004. ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian Formation by investigative drilling, *Phys. Chem. Earth*, **29**, 55–77, doi:10.1016/j.pce.2003.11.006.
- Gaucher, E. *et al.*, 2006. Modeling the porewater chemistry of the Callovo-Oxfordian formation at a regional scale, *C. R. Geosci.*, **338**(12–13), 917–930.
- Ghorbani, A., Camerlynck, C., Florsch, N., Cosenza, P.H., Tabbagh, A. & Revil, A., 2007. Bayesian inference of the Cole-Cole parameters from time and frequency-domain induced polarization, *Geophys. Prospect.*, **55**(4), 589–605, doi:10.1111/j.1365-2478.2007.00627.x.
- Ghorbani, A., Cosenza, P.H., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Florsch, N. & Jougnot, D., 2009. Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks using spectral induced

- polarization: a laboratory investigation, *Appl. Clay Sci.*, **43**, 493–502, doi:10.1016/j.clay.2008.12.007.
- Homand, F., Giraud, A., Escoffier, S., Koriche, A. & Hoxha, D., 2004. Permeability determination of a deep argillite in saturated and partially saturated conditions, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **48**, 3517–3531.
- Hördt, A., Blaschek, R., Kemna, A. & Zisser, N., 2007. Hydraulic conductivity estimation from induced polarisation data at the field scale—the Krauthausen case history, *J. appl. Geophys.*, **62**, 33–46.
- Hunt, A.G. & Ewing, R.P., 2003. On the vanishing of solute diffusion in porous media at a threshold moisture content, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **67**, 1701–1702.
- Jougnot, D. & Revil, A., 2008. Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks, *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, **5**, 2409–2423.
- Jougnot, D., Revil, A. & Leroy, P., 2009. Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 2712–2726, doi:10.1016/j.gca.2009.01.035.
- Kemna, A., Binley, A., Ramirez, A. & Daily, W., 2000. Complex resistivity tomography for environmental applications, *Chem. Eng. J.*, **77**, 11–18.
- Kemna, A., Binley, A. & Slater, L., 2004. Crosshole IP imaging for engineering and environmental applications, *Geophysics*, **69**, 97–107.
- Kruschwitz, S. & Yaramanci, U., 2004. Detection and characterization of the disturbed rock zone in claystone with complex resistivity method, *J. appl. Geophys.*, **57**, 63–79, doi:10.1016/j.jappgeo.2004.09.003.
- Leroy, P. & Revil, A., 2004. A triple layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, **270**(2), 371–380.
- Leroy, P. & Revil, A., 2009. A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay material, *J. geophys. Res.*, **114**, B10202, doi:10.1029/2008JB006114.
- Leroy, P., Revil, A., Altmann, S. & Tournassat, C., 2007. Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**(5), 1087–1097, doi:10.1016/j.gca.2006.11.009.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P. & Ghorbani, A., 2008. Spectral induced polarization of water-saturated packs of glass beads, *J. Colloid Interface Sci.*, **321**, 103–117, doi:10.1016/j.jcis.2007.12.031.
- Lesmes, D.P. & Morgan, F.D., 2001. Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks, *J. geophys. Res.*, **106**, 13 329–13 346, doi:10.1029/2000JB900402.
- Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthäi, S., Arora, T., Renard, D. & Doussan, C., 2007. Streaming current generation in two phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L03306, doi:10.1029/2006GL028878.
- Marshall, D.J. & Madden, T.R., 1959. Induced polarization: a study of its causes, *Geophysics*, **24**(4), 790–816, doi:10.1190/1.1438659.
- Montes, H.G., Duplay, J., Martinez, L., Escoffier, S. & Rousset, D., 2004. Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions, *Appl. Clay Sci.*, **25**, 187–194.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99–4259, 312 p.
- Pelton, W.H., Sill, W.R. & Smith, B.D., 1983. Interpretation of complex resistivity and dielectric data, Part I, *Geophys. Trans.*, **29**(4), 297–330.
- Pusch, R., 2006. Clays and nuclear waste management, in *Handbook of Clay Science*, pp. 703–716, eds Bergaya, F., Theng, B.K.G. & Lagaly, G., Elsevier, Amsterdam.
- Revil, A., 1999. Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: a unified model, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 503–522.
- Revil, A., 2000. Thermal conductivity of unconsolidated sediments with geophysical applications, *J. geophys. Res.*, **105**, 16,749–16,768.
- Revil, A., 2007. Thermodynamics of transport of ions and water in charged and deformable porous media, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**(1), 254–264.
- Revil, A. & Cathles, L.M., 1999. Permeability of shaly sands, *Water Resour. Res.*, **35**(3), 651–662.
- Revil, A. & Jougnot, D., 2008. Diffusion of ions in unsaturated porous materials, *J. Colloid Interface Sci.*, **319**, 226–235, doi:10.1016/j.jcis.2007.10.041.
- Revil, A. & Leroy, P., 2001. Hydroelectric coupling in a clayey material, *Geophys. Res. Lett.*, **28**(8), 1643–1646.
- Revil, A. & Leroy, P., 2004. Governing equations for ionic transport in porous shales, *J. geophys. Res.*, **109**, B03208, doi:10.1029/2003JB002755.
- Revil, A. & Linde, N., 2006. Chemico-electromechanical coupling in microporous media, *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 682–694, doi:10.1016/j.jcis.2006.06.051.
- Revil, A., Pezard, P.A. & Glover, P.W.J., 1999. Streaming potential in porous media. 1. Theory of the zeta-potential, *J. geophys. Res.*, **104**(B9), 20,021–20,031.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S. & Finsterle, S., 2007. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media, *J. Colloid Interface Sci.*, **313**, 315–327, doi:10.1016/j.jcis.2007.03.037.
- Schwarz, G., 1962. A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2636–2642.
- Slater, L. & Binley, A., 2006. Synthetic and field-based electrical imaging of a zero valent iron barrier: implications for monitoring long-term barrier performance, *Geophysics*, **71**, B129–137.
- Tabbagh, A., Cosenza, P.H., Guérin, R., Ghorbani, A. & Florsch, N., 2009. Modelling of Maxwell-Wagner induced polarisation amplitude, *J. appl. Geophys.*, **67**(2), 109–113.
- Tournassat, C., Chapron, Y., Leroy, P., Bizi, M. & Boulahya, F., 2009. Comparison of molecular dynamics simulations with Triple Layer and modified Gouy-Chapman models in a 0.1 M NaCl – montmorillonite system, *J. Colloid Interface Sci.*, **339**, 533–541, doi:10.1016/j.jcis.2009.06.051.
- Trouiller, A., 2006. The Callovo-Oxfordian of the Paris Basin: from its geological context to the modelling of its properties, *C. R. Geosci.*, **338**, 815–823.
- Tsang, C.-F., Bernier, F. & Davies, C., 2005. Geohydronechanical processes in the Excavation Damaged Zone in crystalline rock, rock salt, and indurated and plastic clays in the context of radioactive waste disposal, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, **42**, 109–125, doi:10.1016/j.ijrmm.2004.08.003.
- Van Voorhis, G.D., Nelson, P.H. & Drake, T.L., 1973. Complex resistivity spectra of porphyry copper mineralization, *Geophysics*, **38**(1), 49–60, doi:10.1190/1.1440333.
- Vanhala, H., 1997a. Laboratory and field studies of environmental and exploration applications of the Spectral Induced Polarization (SIP) method, *PhD thesis*. University of Technology, Helsinki.
- Vanhala, H., 1997b. Mapping oil-contaminated sand and till with the spectral induced polarization (SIP) method, *Geophys. Prospect*, **45**, 303–326.
- Vinegar, H.J. & Waxman, M.H., 1984. Induced polarization of shaly sands, *Geophysics*, **49**(9), 1267–1287.
- 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, *Meas. Sci. Technol.*, **19**, doi:10.1088/0957-0233/19/10/105603.

#### 4.4.3. Conclusion de l'article

Le modèle de PPS en conditions de saturation partielle que nous proposons est à même d'expliquer les données mesurées expérimentalement sur les échantillons d'argilites du COx entre 1 Hz et 45 kHz. La comparaison entre le modèle et les données est proposée en deux étapes : la première est basée uniquement sur l'amplitude du signal à 10 Hz, et la seconde sur le signal dans son ensemble.

La première comparaison a permis de valider le modèle de conductivité en fonction de la saturation proposé par Revil et al. (2007). On note d'ailleurs que les paramètres clés du modèle ( $F$ ,  $n$ ,  $s_w^c$  et  $\varphi_m$ ) correspondent parfaitement aux gammes de valeurs données par la littérature et par nos précédents travaux (diffusion ionique, thermique). Dans une deuxième partie, nous avons utilisé le signal de polarisation provoquée spectrale mesuré en entier (amplitude + phase) pour valider le modèle PPS sur une partie des mesures réalisées sur les échantillons du COx à différents degrés de saturation. L'article a mis en évidence que notre modèle était parfaitement capable de reproduire à la fois l'amplitude et la phase du signal entre 1 Hz et 45 kHz : d'après Leroy et Revil (2009), cela correspondrait aux phénomènes de polarisation MW et EC. L'incapacité de notre modèle à reproduire le signal à très basse fréquence ( $< 1\text{Hz}$ ) pourrait s'expliquer par trois possibilités : (1) les phénomènes de polarisation de membrane qui ne sont pas pris en compte par notre approche, (2) une hypothèse de départ trop restrictive sur les contre-ions à l'origine de la polarisation EC et/ou (3) l'utilisation d'une distribution de temps de relaxation unimodale trop simpliste pour le milieu COx.

## 4.5. Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les avancées dans la modélisation de la polarisation provoquée spectrale des points de vue empiriques et mécanistiques. Puis nous avons détaillé une méthode de mesure en laboratoire avec un appareil de grande précision. Et enfin, nous avons présenté un article découlant du travail réalisé durant cette thèse pour modéliser le comportement des argilites du CO<sub>x</sub> partiellement saturées.

Nous proposons un modèle mécanistique qui s'inscrit dans la continuité du travail présenté au chapitre précédent. Ce modèle permet d'interpréter le comportement des argilites partiellement saturées lors de mesure entre 1 Hz et 45 kHz à partir d'un petit nombre de paramètres clés. Quatre de ces paramètres sont ceux déjà utilisés dans le modèle de diffusion ionique appliqué au milieu partiellement saturé :  $F$ ,  $n$ ,  $s_w^c$  et  $\phi_m$ . Ainsi, leur mesure par des méthodes géo-électriques permet de déterminer les paramètres de diffusion du milieu.

L'interopérabilité de ces paramètres se voit confirmée par ces mesures électriques pour les argilites du CO<sub>x</sub> partiellement saturées. En effet, les paramètres déterminés par notre modèle sont du même ordre que ceux déterminés dans le cadre des problématiques de diffusion ionique. Il serait néanmoins intéressant de réaliser des mesures électriques directement sur des échantillons dont les paramètres de diffusion ont été mesurés par traçage afin de valider définitivement notre approche.

Le chapitre qui suit traitera des phénomènes électrocinétiques en milieu poreux non saturés. Nous verrons dans quelle mesure il est possible d'utiliser une méthode passive (mesure du potentiel spontané) pour quantifier les transferts hydriques dans les argilites du CO<sub>x</sub>.





# Chapitre V : Les phénomènes électrocinétiques dans les milieux non saturés

## 5.1. Introduction

Les phénomènes électrocinétiques représentent une gamme de phénomènes associés au déplacement relatif entre un minéral chargé et la couche diffuse associée. Parmi ces phénomènes, on notera l'électrofiltration et l'électro-osmose, le couplage sismoélectrique et électrosismique. L'électrofiltration est l'une des composantes de la polarisation spontanée, une méthode dont les applications se développent de plus en plus aux problématiques environnementales depuis une décennie (Suski et al., 2006 ; Jardani et al., 2007 ; Crespy et al., 2008). L'objectif de ce chapitre est de montrer ce que pourrait apporter la mesure d'électrofiltration à l'étude des argilites du COx, et tout particulièrement dans le cas de leur perturbation hydrique lors de la désaturation d'un échantillon. Dans un premier temps, nous proposerons un court état de l'art sur les approches classiques des phénomènes électrocinétiques. Puis nous présenterons un article issu d'un des travaux réalisés durant cette thèse et qui propose une approche nouvelle des phénomènes électrocinétiques en milieux partiellement saturés. Dans un troisième temps, nous proposerons une analyse récapitulative de la théorie développée par Revil et al. (2007) sur les transports couplés non saturés pour l'appliquer aux argilites du COx. Enfin, nous présenterons un article sous presse dans la revue *Water Resources Research* où nous proposons une théorie des propriétés de transports couplés applicable aux argilites partiellement saturées.

## 5.2. Phénomène d'électrofiltration

### 5.2.1. Définition de l'électrofiltration

L'électrofiltration peut être définie comme l'apparition d'un champ électrique mesurable dans un milieu poreux sous l'effet de la circulation de l'eau dans la porosité connectée de ce milieu. Ce phénomène est directement lié à la présence de la Double Couche Electrique (DCE) dont nous avons déjà parlé dans les chapitres précédents (section 1.3.3, 3.2.2) et qui se développe à l'interface solide-solution. En effet, un écoulement du fluide dans le milieu poreux, sous l'effet d'un gradient de pression  $\nabla p$ , va entraîner l'excès de charge présent dans la couche diffuse (mobile), créant ainsi un courant électrique, et donc un champ électrique associé  $\mathbf{E} = -\nabla \psi$  (Fig. 5-1).

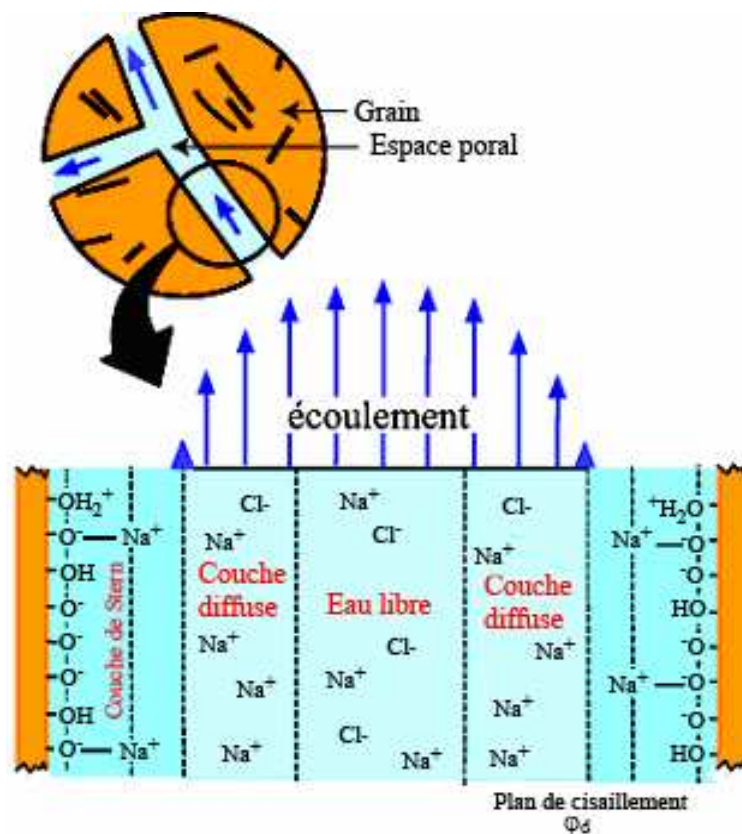


Figure 5-1 : Illustration du phénomène d'électrodiffusion lié à la DCE (Revil et al., 2002)

### 5.2.2. L'équation d'Helmholtz-Smoluchowski

L'approche classique de l'électrofiltration est liée à la représentation de la DCE proposée par Helmholtz (1879). Elle définit une couche d'ions chargés positivement et attirés par la surface des solides chargés. Deux plans sont définis par Helmholtz : (1) le premier plan passe par les charges négatives situées à la surface des minéraux, tandis que (2) le second passe par le centre des contre-ions attirés par cette surface. Smoluchowski (1903) utilise ce modèle d'interface et le généralise pour les écoulements en milieux poreux. Il définit un coefficient de couplage électrocinétique,  $C_{HS}$  (en  $V Pa^{-1}$ ), comme le rapport entre gradient potentiel ( $\nabla\psi$ ) et gradient de pression ( $\nabla p$ ) sous la condition d'une densité de courant totale  $\mathbf{J}'$  nulle. Cette formulation est appelée équation d'Helmholtz-Smoluchowski (HS) :

$$C_{HS} = \left( \frac{d\psi}{dp} \right)_{x'=0} = \frac{\varepsilon_f \zeta}{\eta_f \sigma_f}, \quad (5.1)$$

où  $\zeta$  est le potentiel zêta (en V),  $\eta_f$ , la viscosité dynamique du fluide (Pa s),  $\sigma_f$ , la conductivité électrique du fluide (en  $S m^{-1}$ ), et  $\varepsilon_f = \varepsilon_r \varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du fluide (en  $F m^{-1}$ ), déterminée à partir de la constante diélectrique du fluide ( $\varepsilon_r$ ) et de la permittivité diélectrique du vide :  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{12} F m^{-1}$ . Dans cette vision de la DCE, le potentiel zêta correspond au potentiel du plan de cisaillement entre les charges de surface et les contre-ions de la solution : c'est-à-dire le plan où la vitesse relative entre la surface chargée et le fluide est nulle. Un des principaux problèmes de cette approche est que le potentiel zêta n'est pas mesurable directement, il doit être déduit du coefficient de couplage ou de l'électrophorèse pour des particules en suspension.

Depuis Helmholtz, la vision de la DCE a évolué. Notons, entre autres, les travaux de Gouy (1910) et de Chapman (1913) qui ont décrit la couche diffuse où la répartition des contre-ions se fait suivant une statistique de Boltzmann ; puis, les travaux de Stern (1924) qui ajoutent la notion de couche compacte au modèle Gouy-Chapman. La théorie sur laquelle nous nous appuyons est un modèle de triple couche (TLM), en particulier celui proposé par Leroy et Revil (2004) l'où on retrouve la couche de Stern (compacte mais elle-même divisée en deux plans) et la couche diffuse (dite de Gouy-Chapman) (cf. Fig. 5-1 et chapitres précédents). Dans ce modèle, le plan de cisaillement se situe entre la couche diffuse et la couche de Stern, il est appelé plan d. Le potentiel électrique qui y correspond est assimilable au potentiel zêta  $\zeta$  proposé par la théorie Helmholtz-Smoluchowski.

En suivant cette approche pour le couplage électrocinétique, il est possible de définir la densité de courant totale  $\mathbf{J}^t$  dans le milieu poreux. C'est la somme d'un courant de conduction électrique,  $\mathbf{J}^e$ , décrit par la loi d'Ohm, et d'un courant de convection,  $\mathbf{J}^S$ , associé au transport des charges de la couche diffuse par l'écoulement du fluide, tels que :

$$\mathbf{J}^e = -\sigma \nabla \psi \quad (5.2)$$

$$\mathbf{J}^S = \sigma C_{HS} \nabla p, \quad (5.3)$$

La densité de courant totale peut s'exprimer comme suit (Still, 1983) :

$$\mathbf{J}^t = \mathbf{J}^e + \mathbf{J}^S = -\sigma(\nabla \psi - C_{HS} \nabla p). \quad (5.4)$$

Cette théorie des phénomènes de couplages électrocinétiques a été utilisée par de nombreux auteurs pour expliquer la génération des signaux de Potentiel Spontané (PS ou SP pour *Streaming Potential*) dans les milieux poreux saturés.

### 5.2.3. Application de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski aux milieux partiellement saturé

De nombreux auteurs ont voulu étendre le modèle Helmholtz-Smoluchowski aux conditions de saturation partielle pour comprendre la génération des signaux PS dans la zone vadose (interface entre l'atmosphère et la nappe phréatique). De la même manière que pour les chapitres précédents en conditions dites de saturation partielle, l'espace poral est saturé de deux phases fluides : une phase mouillante ( $w$ ) et une autre non-mouillante ( $n$ ),  $s_w$  et  $s_n$  sont les saturations de chacune de ces phases.

Darnet et Marquis (2004), modifiant Revil et al. (1999), utilise la notion de saturation effective  $S_e$  définie par :

$$S_e = \frac{s_w - s_w^r}{1 - s_w^r} = \frac{\theta - \theta^r}{\phi - \theta^r}, \quad (5.5)$$

où  $s_w^r$  et  $\theta^r$  sont la saturation et la teneur en eau résiduelles du milieu poreux. Il est important de bien dissocier la notion de saturation résiduelle  $s_w^r$ , qui est la partie de saturation non mobilisable par l'écoulement, et la notion de saturation critique  $s_w^c$ , évoquée dans les chapitres précédents, qui correspond à un seuil de percolation en dessous duquel la phase

mouillante ( $w$ ) n'est plus continue. Ensuite, leur modèle utilise la seconde loi d'Archie basée sur la saturation effective pour définir la conductivité électrique :  $\sigma_w(s_w) = \sigma_w^{sat} Se^n$ . Ainsi, le coefficient de couplage de HS (Eq. 5.1) en fonction de la saturation devient :

$$C_{HS}(Se) = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w \sigma_w^{sat} Se^n}, \quad (5.6)$$

où  $\sigma_w^{sat}$  est la conductivité électrique du milieu à saturation et  $n$ , le deuxième indice d'Archie (voir les chapitres précédents). Selon cette approche, le coefficient de couplage augmenterait avec la désaturation du milieu.

Toujours à partir de l'équation Helmholtz-Smoluchowski, Revil et Cerepi (2004) proposent de redéfinir les équations constitutives sous la forme matricielle qui suit :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}^r \\ \mathbf{U}_w \\ \mathbf{U}_n \end{bmatrix} = -\mathbf{L} \begin{bmatrix} \nabla \psi \\ \nabla p_w \\ \nabla p_n \end{bmatrix}, \quad (5.7)$$

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \sigma^r \sigma^{sat} & L^r L^{sat} & 0 \\ L^r L^{sat} & k_w^r k_w^{sat} / \eta_w & 0 \\ 0 & 0 & k_n^r k_n^{sat} / \eta_n \end{bmatrix}, \quad (5.8)$$

où  $\mathbf{U}_w$ ,  $\mathbf{U}_n$ ,  $p_w$  et  $p_n$  sont respectivement les vitesses de Darcy et les pressions des phases mouillante ( $w$ , eau) et non mouillante ( $n$ , air/gaz),  $\sigma^r$  et  $\sigma^{sat}$ , les conductivités électriques relatives et à saturation du milieu, tandis que,  $k^r$ ,  $k^{sat}$  et  $\eta$  correspondent respectivement aux perméabilités relatives, perméabilités à saturation et à la viscosité dynamique des phases  $w$  et  $n$ .  $L^r$  et  $L^{sat}$  sont respectivement des termes de couplage électrocinétique relatifs et pour la saturation du milieu.  $L^{sat}$  est donné par :

$$L^{sat} = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w F}, \quad (5.9)$$

et  $L^r$  dépend de la saturation ( $L^r \in [0;1]$ ), par analogie à la conductivité relative,  $\sigma^r$ , et à la perméabilité relative  $k^r$  (on rappellera ici que  $F$  est le facteur de formation issu de la première loi d'Archie). De la même manière, Revil et Cerepi (2004) définissent un coefficient de couplage relatif dépendant de la saturation effective,  $C^r \in [0;1]$ , qu'on retrouve dans la définition suivante :

$$C_{HS}(Se) \equiv \left( \frac{\nabla \psi}{\nabla p} \right)_{\mathbf{J}=0} = -\frac{L^r}{\sigma^r} \frac{L^{sat}}{\sigma^{sat}} = C^r C_{HS}^{sat}. \quad (5.10)$$

Ils utilisent le modèle de conductivité électrique développé par Revil et Leroy (2004) pour un électrolyte binaire symétrique [1:1] (de type NaCl) de salinité  $C_w$  dans la solution :

$$\sigma^{sat} = \frac{eC_w}{F} \left[ \beta_{(+)} \left( R^{sat} + \sqrt{R^{sat^2} + 1} \right) + \beta_{(-)} \left( R^{sat} + \sqrt{R^{sat^2} + 1} \right) \right], \quad (5.11)$$

avec  $R^{sat}$ , le paramètre qui prend en compte le modèle de triple couche de Leroy et Revil (2004) et qui est défini par :

$$R^{sat} = \frac{Q_v^{sat}}{2eC_w}. \quad (5.12)$$

Revil et Cerepi (2004) proposent de prendre en compte la saturation partielle en se basant sur un changement de variable lié à l'augmentation de la densité de contre-ions dans le milieu quand la saturation effective  $S_e$  (donc le volume de la phase  $w$ ) diminue (voir la section 3.4) :

$Q_v^{sat} \rightarrow Q_v^{sat} / S_e$ . Revil et Cerepi (2004) définissent ainsi un paramètre  $R(S_e)$  pour déterminer la conductivité électrique partiellement saturée :

$$R(S_e) = \frac{R^{sat}}{S_e} = \frac{Q_v^{sat}}{2eC_w S_e}. \quad (5.13)$$

L'introduction de l'équation 5.13 dans l'équation 5.11 permet de calculer la conductivité électrique du milieu non saturé :  $\sigma(S_e) = \sigma^r \sigma^{sat}$ . Il devient donc possible de déterminer le coefficient de couplage relatif en fonction de la saturation :

$$C^r = \frac{\beta_{(+)} \left( R^{sat} + \sqrt{R^{sat^2} + 1} \right) + \beta_{(-)} \left( R^{sat} + \sqrt{R^{sat^2} + 1} \right)}{\beta_{(+)} \left( R(S_e) + \sqrt{R(S_e)^2 + 1} \right) + \beta_{(-)} \left( R(S_e) + \sqrt{R(S_e)^2 + 1} \right)}. \quad (5.14)$$

Ces auteurs confrontent ensuite ce modèle de détermination du coefficient de couplage électrocinétique à des mesures réalisées sur des dolomites à plusieurs degrés de saturation (Fig. 5-2). Ainsi, ils mettent en évidence l'influence du paramètre  $R$  dans le comportement du coefficient de couplage en fonction de la saturation, et montrent que le coefficient de couplage diminue avec la désaturation du milieu.

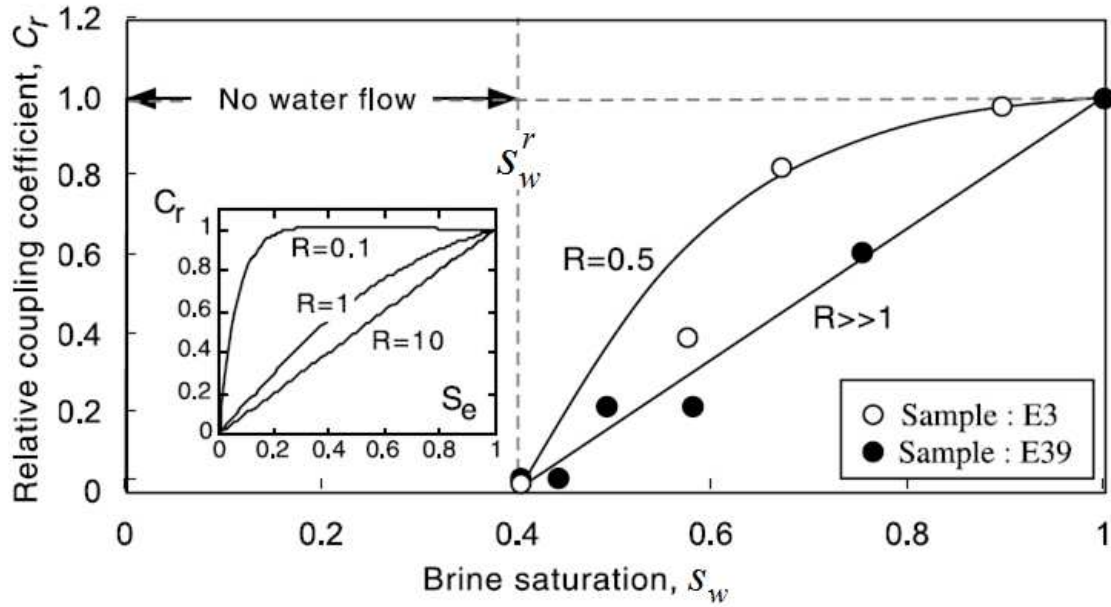


Figure 5-2 : Coefficient de couplage relatif  $C^r$  en fonction de la saturation  $s_w$  : comparaison entre les données expérimentales (points) et le modèle proposé (lignes). La figure incluse représente l'influence du paramètre  $R$  sur  $C^r$  en fonction de la saturation effective  $S_e$  (Revil et Cerepi, 2004).

#### 5.2.4. Vers une redéfinition du coefficient de couplage électrocinétique

Comme l'ont montré les sections précédentes, l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski permet de déterminer le coefficient de couplage à partir du potentiel zêta qui se situe sur le plan de cisaillement de la double couche électrique (ou de la triple couche selon le modèle considéré), dans un contexte d'équation constitutive relative aux gradients de potentiel et de pression. Néanmoins, une autre approche est possible.

Revil et Leroy (2004) proposent une approche alternative du coefficient de couplage dans un milieu poreux saturé. Comme dans l'approche utilisée classiquement, la densité de courant totale se décompose en une densité de courant relative au gradient de potentiel électrique (densité de courant de conduction) plus une densité de courant d'électrofiltration,  $\mathbf{J}^s$  :

$$\mathbf{J}^t = -\sigma \nabla \psi + \mathbf{J}^s. \quad (5.15)$$

La principale différence entre cette approche et la précédente tient à la relation de cette densité de courant vis-à-vis de l'écoulement du fluide:

$$\mathbf{J}^s = \bar{Q}_v \mathbf{U}, \quad (5.16)$$

avec  $\bar{Q}_v$ , l'excès de charge électrique de la couche diffuse par rapport au volume de pores connectés (densité de contre-ions dans la couche diffuse en  $C \text{ m}^{-3}$ ) et  $\mathbf{U}$  est la vitesse de Darcy



(en  $\text{m s}^{-1}$ ). On considère donc une vitesse moyenne qui porterait une quantité de charges moyenne dans le milieu. Cette définition conduit à une nouvelle expression du coefficient de couplage électrocinétique à saturation,  $C^{sat}$  :

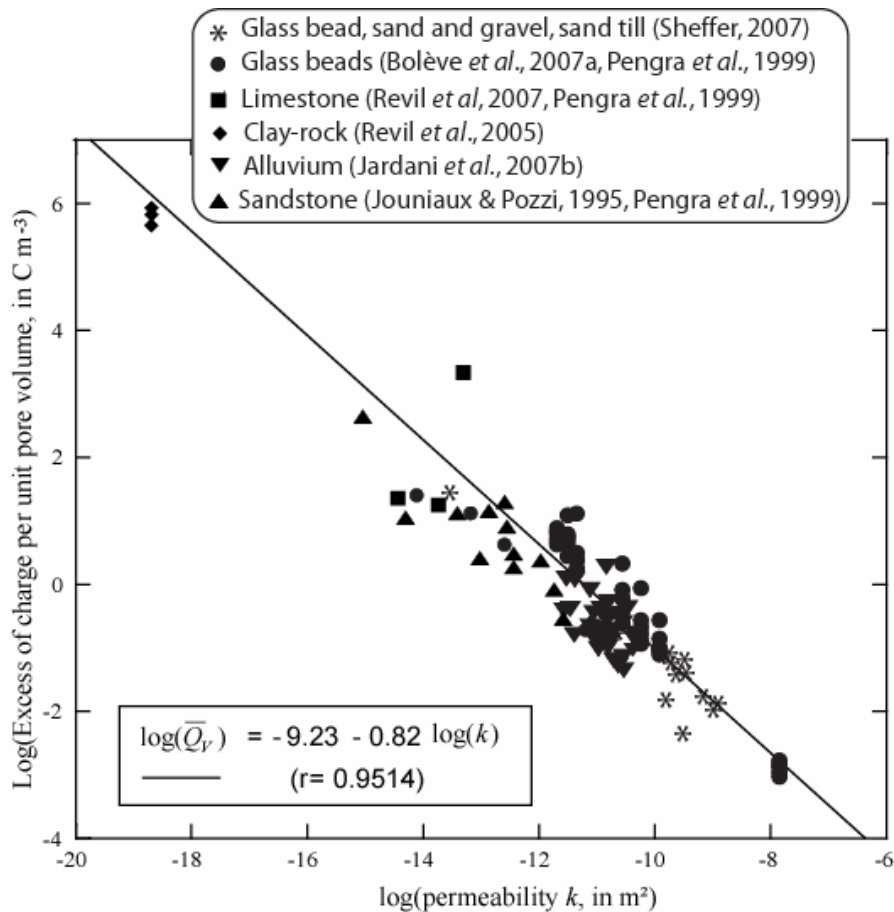
$$C^{sat} = \left( \frac{\nabla \psi}{\nabla p} \right)_{J=0} = \frac{\bar{Q}_{v,sat} k}{\sigma^{sat} \eta_f}. \quad (5.17)$$

Cette relation utilise d'autres paramètres que ceux d'Helmholtz-Smoluchowski : à savoir la perméabilité du milieu (introduite par la loi de Darcy) et l'excès de charges électriques de l'eau porale. Néanmoins, dans l'approche proposée par ces auteurs, la distribution spatiale des charges de surface et des vitesses réelles du fluide n'est pas prise en compte : il s'agit donc d'une approche moyennant les propriétés du matériau.

De plus, de récents travaux menés par Jardani et al. (2007) et poursuivis par Boleve et al. (2009) sur des valeurs issues de la littérature ont montré une relation empirique entre l'excès de charge dans le milieu poreux et sa perméabilité (Fig. 5-3) :

$$\log(\bar{Q}_v) = -9,23 - 0,82 \log(k). \quad (5.18)$$

Cette relation semble fonctionner pour de nombreux types de milieux poreux de natures diverses à la condition que leurs surfaces soient chargées (des billes de verre aux argilites, cf Fig. 5-3). Cette relation peut se concevoir intuitivement : l'excès de charge dans le milieu poral dépend des charges de surface du minéral, mais aussi de la surface spécifique du milieu (c'est-à-dire de la surface de l'interface  $S_{sw}$ ) ; or la perméabilité est une surface ( $\text{m}^2$ ) permettant l'écoulement du fluide contenant ces charges. Un des principaux intérêts de cette relation est qu'elle permet de diminuer le nombre de variables dans l'équation permettant de déterminer le coefficient de couplage à deux paramètres : la perméabilité,  $k$ , et la conductivité électrique,  $\sigma$ .



**Figure 5-3 : Logarithme de l'excès de charge par unité de volume poral en fonction du logarithme de la perméabilité : comparaison entre des données issues de la littérature et une relation empirique (Jardani et al. 2007, modifié par Bolève et al., 2009)**

On notera également que parmi des études expérimentales sur des sols réels, Thony et al. (1997), puis Doussan et al. (2002), constatent l'existence d'une relation linéaire entre le potentiel spontané et le flux hydrique (comme exprimé par l'équation 5.16) lors d'une étude expérimentale sur des sols partiellement saturés. La relation phénoménologique proposée par Doussan et al. (2002) fait également intervenir la saturation :

$$\mathbf{U} = (a s_w \psi + b) + (c s_w + d), \quad (5.19)$$

où  $\mathbf{U}$  est le flux hydrique (vitesse de Darcy),  $\psi$ , le potentiel spontané mesuré expérimentalement et  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des paramètres d'ajustement.

Dans la section qui suit, nous proposons une extension de l'approche du coefficient de couplage de Revil et Leroy (2004) au milieu partiellement saturé. Ce nouveau modèle est développé et validé dans l'article « *Streaming current generation in two-phase flow conditions* » publié en 2007 dans *Geophysical Research Letter*.

### **5.3. Présentation de l'article : "Streaming current generation in two-phase flow conditions", *Geophysical Research Letter*, 2007**

#### **5.3.1. Introduction à l'article**

Dans cet article nous proposons un nouveau modèle expliquant la génération du potentiel spontané dans les milieux partiellement saturés en se basant sur l'approche de Revil et Leroy (2004) décrite dans le paragraphe précédent. Ce travail se divise en deux grandes parties : théorie et expérimentations.

La partie théorique présente le développement du modèle électrocinétique issu des travaux de Revil et Leroy (2004). L'extension des équations 5.15 à 5.17 aux conditions de saturation partielle, en prenant en compte le changement de variable  $\bar{Q}_v^{sat} \rightarrow \bar{Q}_v^{sat} / s_w$  et en utilisant la seconde loi d'Archie, mène à une définition simple du coefficient de couplage en fonction de la saturation :  $C(s_w)$ .

La partie expérimentale a été réalisée sur une colonne de PVC remplie d'un sable de quartz également étudié par d'autres auteurs (Suski, 2005 ; Crespy, 2008). La colonne a été saturée en eau du robinet de conductivité connue, puis équipée de tensiomètres (mesure de la pression capillaire) et d'électrodes non polarisables (Fig. 5-4a). Le système d'acquisition des variations de potentiel électrique que nous avons utilisé est un appareil initialement destiné à l'électroencéphalographie. Ce système, particulièrement sensible (sensibilité de l'ordre de 0,1  $\mu$ V), possède des électrodes non polarisables avec de amplificateurs intégrés (Fig. 5-4b) et un système de conversion analogique-digital capable de traiter (Fig. 5-4c) et d'afficher (Fig. 5-4d) en temps réel les mesures réalisées sur 32 canaux. A l'ouverture du bas de la colonne, le flux sortant cumulé a été mesuré à l'aide d'une balance, tandis que nous avons suivi l'évolution de la pression capillaire et du signal PS générés par cet écoulement 1D. Enfin, le modèle proposé a été confronté aux données expérimentales.

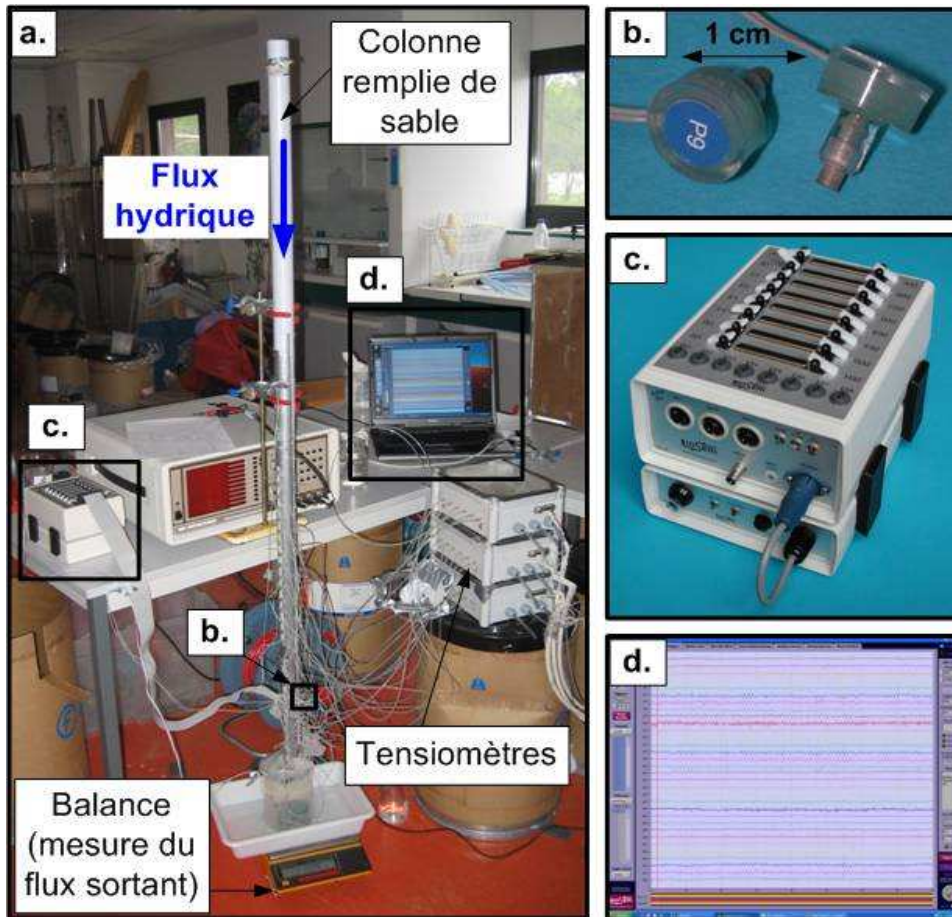


Figure 5-4 : Dispositif expérimental du suivi de drainage par mesure de la PS : (a) vue d'ensemble, (b) électrodes non-polarisables de petite taille ( $\times 32 + 2$  électrodes de référence), (c) transformateur analogique-digital et (d) interface d'utilisateur : logiciel de visualisation en temps réel (32 canaux).

### 5.3.2. Article



## Streaming current generation in two-phase flow conditions

N. Linde,<sup>1,2</sup> D. Jougnot,<sup>1,3</sup> A. Revil,<sup>1,4</sup> S. K. Matthäi,<sup>5</sup> T. Arora,<sup>1,6</sup> D. Renard,<sup>7</sup> and C. Doussan<sup>7</sup>

Received 24 November 2006; revised 3 January 2007; accepted 10 January 2007; published 13 February 2007.

[1] Self-potential (SP) signals that are generated under two-phase flow conditions could be used to study vadose zone dynamics and to monitor petroleum production. These streaming-potentials may also act as an error source in SP monitoring of vulcanological activity and in magnetotelluric studies. We propose a two-phase flow SP theory that predicts streaming currents as a function of the pore water velocity, the excess of charge in the pore water, and the porosity. The source currents that create the SP signals are given by the divergence of the streaming currents, and contributions are likely to be located at infiltration fronts, at the water table, or at geological boundaries. Our theory was implemented in a hydrogeological modeling code to calculate the SP distribution during primary drainage. Forward and inverse modeling of a well-calibrated 1D drainage experiment suggest that our theory can predict streaming potentials in the vadose zone. **Citation:** Linde, N., D. Jougnot, A. Revil, S. K. Matthäi, T. Arora, D. Renard, and C. Doussan (2007), Streaming current generation in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L03306, doi:10.1029/2006GL028878.

### 1. Introduction

[2] Recent results suggest that self-potential (SP) data could be efficiently used to study multi-phase flow processes in the vadose zone [e.g., *Thony et al.*, 1997; *Doussan et al.*, 2002] and in petroleum engineering [*Saunders et al.*, 2006]. *Thony et al.* [1997] found a strong linear relationship between the electrical field and the soil water flux at 40 cm depth at an agricultural test site following a rainfall event, and they suggested that SP data could be used to estimate water flux. *Doussan et al.* [2002] monitored SP signals in two lysimeters and found that there is no general relationship between SP and water flux, and that the slope of estimated relationships

changed over time. *Perrier and Morat* [2000] used data from a one-year electrode inter-comparison experiment to show that SP signals associated with evaporation might be of equal magnitude as reported earthquake precursors. In contrast to rainfall events that are monitored and known to produce SP signals, SP signals resulting from evaporation could potentially be interpreted as earthquake precursors. Understanding of SP signals is also necessary to improve the survey design and filtering of long-period magnetotelluric recordings [*Perrier and Morat*, 2000].

[3] Earlier attempts to model SP signals in the vadose zone have been based on the governing equations that apply to the saturated zone [*Sill*, 1983], but with the voltage coupling coefficient,  $C$  ( $V Pa^{-1}$ ), assumed to be dependent on saturation [e.g., *Guichet et al.*, 2003; *Revil and Cerepi*, 2004; *Darnet and Marquis*, 2004; *Saunders et al.*, 2006]. *Guichet et al.* [2003] performed the first laboratory measurements of  $C$  as a function of saturation for an unconsolidated sand. They reported a threefold decrease of  $C$  at a saturation of 0.4 and a fivefold decrease in electrical conductivity as compared with saturated conditions. They proposed a model where  $C$  is linearly dependent on effective saturation. *Revil and Cerepi* [2004] measured  $C$  as a function of effective saturation for two dolomite samples and found a similar decrease of  $C$ . They developed a petrophysical model where the shape of the decrease of  $C$  includes the effect of surface conductivity. *Saunders et al.* [2006] simulated the SP response of a water-flood through a synthetic 3D reservoir model based on the functional relationship proposed by *Guichet et al.* [2003]. *Darnet and Marquis* [2004] performed synthetic 1D modeling of SP signals in the vadose zone and compared the results qualitatively with published field data. They assumed that  $C$  increases with decreasing saturation and they did not solve the Poisson equation that governs the SP distribution.

[4] Vadose zone dynamics are non-linear. Therefore, it is restrictive to assume that  $C$  has a linear dependence on effective saturation, or any other dependence that is assumed to be independent of soil or rock type. It is to be expected that this dependence is non-linear, that it varies among soil or rock types, and that it displays hysteresis. An alternative definition of  $C$  [*Revil and Leroy*, 2004] suggests that  $C$  is dependent on how the electrical conductivity [*Waxman and Smits*, 1968], the relative permeability [*van Genuchten*, 1980], and the excess of charge in the pore space vary as a function of saturation.

[5] Quantitative understanding of SP data collected in the vadose zone can only be obtained by modeling water flow in the vadose zone and by solving the Poisson equation that governs the SP distribution. Here, we propose a new model relating streaming currents in the vadose zone to the pore water velocity, the porosity, and the excess of charge of the pore fluid. Instead of introducing the coupling coefficient

<sup>1</sup>Centre Européen de Recherches et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, Département d'Hydrogéophysique et Milieux Poreux, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Paul Cézanne, Aix-en-Provence, France.

<sup>2</sup>Now at Swiss Federal Institute of Technology, Institute of Geophysics, Zurich, Switzerland.

<sup>3</sup>Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, Chatenay-Malabry, France.

<sup>4</sup>Groupement de Recherche Formations Géologiques Profondes, Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, Centre National de la Recherche Scientifique, France.

<sup>5</sup>Department of Earth Science and Engineering, Imperial College, London, UK.

<sup>6</sup>Indo French Center for Groundwater Research, National Geophysical Research Institute, Hyderabad, India.

<sup>7</sup>Unité Climat, Sol et Environnement, Institut National de la Recherche Agronomique, Avignon, France.

and its dependence on saturation, the streaming currents dependency on saturation is modeled by well-known formula of how electrical conductivity and permeability vary with saturation. However, the coupling coefficient at saturation is needed to calculate the excess in charge of the pore fluid. Our model is tested against a column-scale experiment of primary drainage of a saturated and well-characterized sand during which we measured the resulting cumulative outflow of water, spatially variable capillary pressure at ten tensiometers, and the streaming potential on 17 non-polarizing Ag/AgCl electrodes.

## 2. Theory

[6] At the quasi-static limit, the total electrical current density,  $\mathbf{j}$  ( $\text{A m}^{-2}$ ), is

$$\mathbf{j} = -\sigma \nabla \varphi + \mathbf{j}_s, \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the electrical conductivity (assumed to be isotropic) ( $\text{S m}^{-1}$ ),  $\varphi$  is the electrical potential (V), and  $\mathbf{j}_s$  is the streaming current density ( $\text{A m}^{-2}$ ). The streaming current has two contributions in the vadose zone. The dominant contribution is related to ionic processes that occur in the vicinity of the surface of minerals in contact with water. The electrical double layer coating the surface of minerals implies the existence of a net excess of electrical charge in the pore water. The drag exerted on this—typically positive—excess of charge by the flow of pore water creates a polarisation of charge at the pore scale [e.g., *Revil et al.*, 1999]. The other contribution is caused by the negative charge at the air-water interface [*Yang et al.*, 2001] and it is negligible.

[7] The streaming current density is [*Revil and Leroy*, 2004]

$$\mathbf{j}_s = Q_v \mathbf{u}, \quad (2)$$

where  $\mathbf{u}$  and  $Q_v$  are the Darcy velocity ( $\text{m s}^{-1}$ ) and the excess of charge in the water phase ( $\text{C m}^{-3}$ ), balancing the surface charge at the solid-water interface. The relationship between  $Q_v$  and the excess of charge under saturated conditions,  $Q_{v,\text{sat}}$ , is given by

$$Q_v = \frac{Q_{v,\text{sat}}}{S_w}, \quad (3)$$

where  $S_w$  is the water saturation. From the interstitial velocity,  $\mathbf{u}/\phi$ , where  $\phi$  is the porosity, we derive an effective pore water velocity,  $\mathbf{v}$ , under partially saturated conditions

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{u}}{S_w \phi}. \quad (4)$$

By inserting equations (3) and (4) into equation (2),  $\mathbf{j}_s$  becomes

$$\mathbf{j}_s = Q_{v,\text{sat}} \phi \mathbf{v}. \quad (5)$$

Consequently, the streaming current is linearly related to the effective pore water velocity and the excess of charge at saturated conditions. Equation (5) is at saturated conditions

equivalent to the classical formulation for streaming currents in the saturated zone [e.g., *Sill*, 1983]

$$\mathbf{j}_s = \sigma_{\text{sat}} C_{\text{sat}} \nabla P, \quad (6)$$

where  $\sigma_{\text{sat}}$  is the electrical conductivity of the water saturated porous material ( $\text{S m}^{-1}$ ),  $C_{\text{sat}}$  is the voltage coupling coefficient at saturation ( $\text{V Pa}^{-1}$ ) and  $P$  is the pressure (Pa). The relationship between  $C_{\text{sat}}$  and  $Q_{v,\text{sat}}$  is given by [*Revil and Leroy*, 2004]

$$C_{\text{sat}} = -\frac{Q_{v,\text{sat}} k}{\mu_w \sigma_{\text{sat}}}, \quad (7)$$

where  $k$  is the permeability ( $\text{m}^2$ ) (assumed to be isotropic) and  $\mu_w$  is the dynamic water viscosity ( $\text{Pa s}$ ).

[8] A similar derivation of the streaming current contribution associated with the air-water interface shows that this contribution is unlikely to be larger than 1% of  $\mathbf{j}_s$  at any  $S_w$ . There are three reasons for this: (1) the specific surface area of the solid-water interface for low  $S_w$  typically is three times larger than that of the air-water interface which decreases rapidly with  $S_w$  [e.g., *Brusseau et al.*, 2006]; (2) the surface charge density of the air-water interface is lower—by roughly 50%—than the surface charge density of mineral surfaces such as silica [*Yang et al.*, 2001; *Revil et al.*, 1999]; and (3) the resulting streaming current contribution is linearly dependent on  $S_w$ .

[9] The charge conservation in the quasi-static limit is

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (8)$$

Combining equations (1) and (8) yields a Poisson equation

$$\nabla \cdot \sigma \nabla \varphi = \nabla \cdot \mathbf{j}_s \quad (9)$$

governing the streaming potential distribution. Consequently, the sources that create the streaming potentials are located at boundaries where the divergence of equation (5) is non-zero. Such boundaries might in natural systems be the water table and capillary fringe, geological boundaries, or the confines of infiltration plumes caused by rainfall or irrigation.

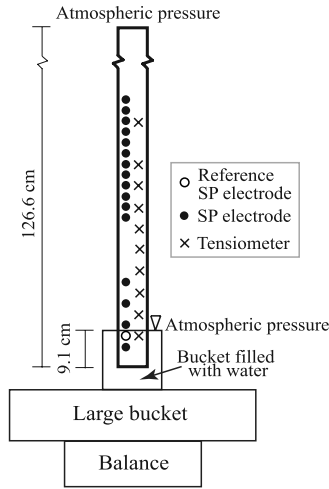
[10] The electrical conductivity distribution needed to solve equation (9) can either be estimated from geophysical data, such as time-lapse electrical resistance tomography, or from simulated  $S_w$  using a hydrological model taking into account petrophysical constraints such as

$$\sigma = \sigma_{\text{sat}} \sigma_r \cong \sigma_{\text{sat}} S_w^n, \quad (10)$$

where  $n$  is Archie's second exponent. Other, more elaborate models for the relative electrical conductivity,  $\sigma_r$ , include the effects of surface conductivity.

[11] The best way to obtain  $\mathbf{v}$ , and thereby  $\varphi$  through the solution of equations (5) and (9) at all locations and times is through well-calibrated hydrological models. A suitable governing equation for the flow of slightly compressible water through non-deformable porous media at constant gas phase pressure is [*Richards*, 1931],

$$\phi \frac{\partial S_w}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ \frac{K(S_w)}{\rho_w g} \nabla (P_c(S_w)) - K(S_w) \mathbf{z} \right] = q_w, \quad (11)$$



**Figure 1.** Experimental setup of the drainage experiment.

where  $t$  is time (s),  $K$  is the hydraulic conductivity ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $\rho_w$  is the water density ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $g$  is the gravitational constant ( $\text{m s}^{-2}$ ),  $P_c$  is the capillary pressure (Pa),  $\mathbf{z}$  is a vertically oriented unit vector (positive upward), and  $q_w$  is a source term ( $\text{kg s}^{-1}$ ). The hydraulic conductivity is

$$K = k \frac{k_r(S_w) \rho_w g}{\mu_w}, \quad (12)$$

where the relative permeability of water  $k_r(S_w)$  and  $P_c(S_w)$  are often modeled using [van Genuchten, 1980]

$$k_r = \sqrt{S_e} \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{1/m} \right)^m \right]^2, \quad (13)$$

$$P_c = \frac{1}{\alpha} \left( S_e^{-1/m} - 1 \right)^{1-m}, \quad (14)$$

$$S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}}, \quad (15)$$

where  $S_e$  and  $S_{wr}$  are the effective and residual water saturations, respectively, and  $m$  and  $\alpha$  ( $\text{Pa}^{-1}$ ) are soil-specific parameters.

[12] Using equations (7), (10), and (13), we can derive the following expression for the voltage coupling coefficient as a function of saturation,  $C(S_w)$ , as

$$C(S_w) = \frac{C_{sat} k_r}{S_w \sigma_r}. \quad (16)$$

Consequently, the voltage coupling coefficient,  $C$ , varies non-linearly with saturation because both  $k_r$  (equation (13)) and  $\sigma_r$  (equation (10)) has a non-linear dependence on saturation. In addition, the voltage coupling coefficient is hysteretic as both  $k_r$  and  $\sigma_r$  are hysteretic. Perrier and Morat [2000] proposed a similar expression but without  $S_w$ . This means, that  $\mathbf{j}_s$  can either be calculated by equation (5) as we do in this work or by

$$\mathbf{j}_s = \sigma_{sat} \sigma_r C(S_w) \nabla P. \quad (17)$$

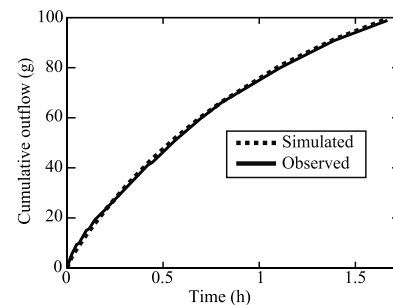
The two formulations are equivalent, but we favor equation (5) as only the effective pore velocity,  $v$ , is varying over time.

### 3. Laboratory Experiments

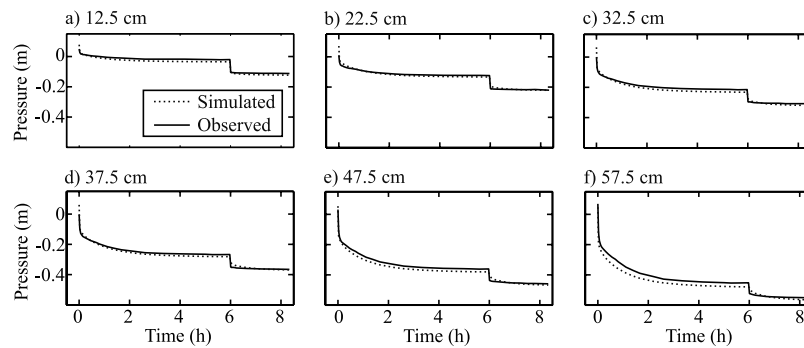
[13] A drainage experiment was performed in a poly vinyl chloride tube with an inner diameter of 35 mm and a length of 1350 mm. The sand used for the experiment was a fine grained quartz sand with a permeability of  $7.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  and a porosity in the range of 0.33–0.35. Tap water with an electrical conductivity of  $\sigma_w = 0.051 \text{ S m}^{-1}$  was used. The electrical formation factor,  $F$ , of the sand is  $4.26 \pm 0.03$  and surface conductivity is negligible. This allows  $\sigma_{sat} = 0.012 \text{ S m}^{-1}$  to be estimated from  $\sigma_{sat} = \sigma_w F^{-1}$ . Using the protocol described by Suski *et al.* [2006],  $C_{sat}$  was estimated as  $-2.9 \times 10^{-7} \text{ V Pa}^{-1}$ , leading to an estimate of  $Q_{v,sat}$  (see equation (7)) of  $0.48 \text{ C m}^{-3}$  for a  $\mu_w$  of  $1.14 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ . Over a period of several hours, the sand was gradually saturated starting at the bottom of the tube to avoid trapping of air. Ten tensiometers and 17 non-polarizing Ag/AgCl SP electrodes were installed at different positions along the vertical tube (Figure 1). The tensiometric data were acquired with the WIND system of SDEC ([www.sdec-france.com](http://www.sdec-france.com)). The SP data were acquired with the ActiveTwo system of Biosemi ([www.biosemi.com](http://www.biosemi.com)) at a sampling frequency of 512 Hz. The signals were filtered by calculating the median over periods of ten seconds.

[14] The first stage of the drainage experiment consisted of draining the saturated sand column, where the lower boundary condition consisted of a fixed head of 9.1 cm. The second stage of the experiment began after six hours when we removed the lower boundary (i.e., a bucket filled with water) to ensure free drainage. The resulting cumulative outflow (Figure 2), capillary pressures (Figure 3), and SP signals (Figure 4) are shown. The SP signals were shifted to ensure a zero-voltage at the end of each stage of the experiment where we assumed that water flow was insignificant.

[15] The hydraulic experiment was modeled with TOUGH2 [Pruess *et al.*, 1999], which is based on an integral finite difference method. We used a grid cell spacing of 0.5 cm. The capillary pressure and outflow data were fitted by inverting  $m$  of the relative permeability function (see equation (13)) and  $m$  and  $\alpha$  of the capillary pressure function (see equation (14)) using iTOUGH2 [Finsterle, 1999], relying on its implementation of the downhill simplex algorithm. We estimated  $m$  of equation (13) to be 0.87, whereas  $\alpha$  and  $m$  of equation (14) were



**Figure 2.** Simulated and observed cumulative outflow during the first stage of the drainage experiment.



**Figure 3.** Simulated and observed capillary pressure data at selected locations. Distances (cm) are relative to the bottom of the column.

found to be  $1.54 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$  and 0.90, respectively. Figures 2 and 3 present a comparison between the simulated and observed cumulative outflow (RMS is 0.99 g) and capillary pressure data (RMS is 0.67 cm), respectively. The resulting calibrated hydrogeological model provides  $\mathbf{v}$ , which allows us to calculate  $\mathbf{j}_s$  from equation (5) using the measured values of  $\phi$  and  $Q_{v,sat}$  described above. The hydrogeological model also provides  $S_{vs}$ , which allows an estimation of  $\sigma$  from equation (10), where we assumed that  $n$  is 1.6. Figure 4 provides a comparison between the predicted and measured SP data. The RMS data fit of the SP model is 0.125 mV. An equivalent solution can be obtained by calculating  $\mathbf{j}_s$  from equations (16) and (17).

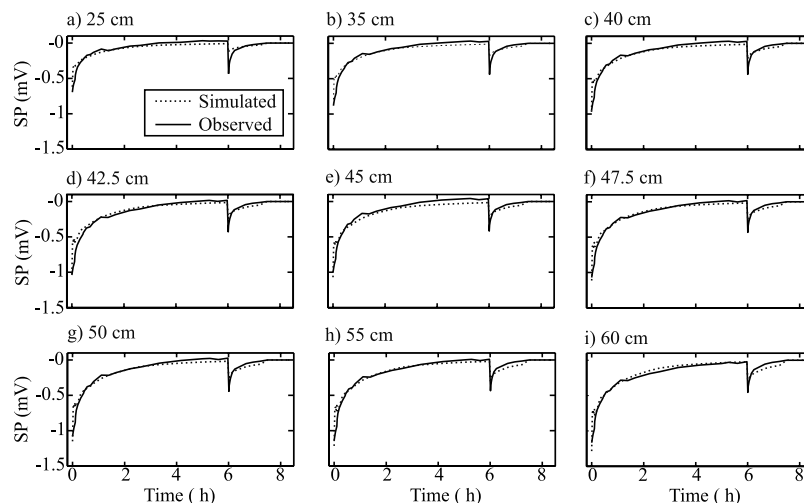
[16] The right-hand side of equation (9) is completely dominated by the entries at the outflow location as  $\nabla \cdot \mathbf{j}_s$  is insignificant within the column. The drainage experiment resulted in very small SP signals. Infiltration generally causes larger signals, (see Doussan *et al.* [2004], who monitored up to 40 mV difference in the electrical potential between 30 and 40 cm in a lysimeter filled with a sandy loamy soil).

#### 4. Discussion and Conclusions

[17] Streaming potentials are caused by current sources that arise where there is a divergence of the pore water velocity and/or gradients of the porosity and the excess of charge in the pore space (see equations (5) and (9)). Self-

potential data collected at a specific location depend on current sources located throughout the investigated volume (see equation (9)) and large current sources at a distance may therefore hide the response of local variations in the vicinity of the measurement point. The magnitudes of the resulting streaming potentials are also affected by the electrical conductivity distribution of the medium (see equation (9)). Consequently, there can be no general linear relationship between unsaturated water flux and SP data as suggested by Thony *et al.* [1997] or between the local pressure gradient and SP gradient as suggested by Darnet and Marquis [2004].

[18] We argue that the theory presented in this paper is better suited to model SP signals in the vadose zone than prior adaptations of the saturated zone model [Sill, 1983] using a coupling coefficient that varies with saturation [Guichet *et al.*, 2003; Revil and Cerepi, 2004; Darnet and Marquis, 2004; Saunders *et al.*, 2006]. For completeness, we also derived an expression for how the coupling coefficient is expected to vary with saturation (see equation (16)). We postulate that the functional relationships that have been developed based on laboratory measurements [Guichet *et al.*, 2003; Revil and Cerepi, 2004] are not general, implying that they are of limited use for other soil and rock types, and flow conditions other than those investigated in the laboratory.



**Figure 4.** Simulated and observed SP data at selected locations. Distances (cm) are relative to the bottom of the column.



[19] The column experiment (Figure 1) was modeled and calibrated with outflow (Figure 2) and tensiometric data (Figure 3). The simulated pore water velocities and water saturations were used to calculate the SP distribution at different times. A comparison of the simulated and observed SP data (Figure 4) suggests that our new theory is capable of predicting SP signals in the vadose zone. The dominant SP source was situated where the water drains into a medium (water or air) where the excess of charge is zero. The streaming potential theory developed in this contribution applies equally well to the saturated zone.

[20] **Acknowledgments.** We thank the French “Direction de la Recherche” for a postdoctoral grant to N. Linde. The financial support of GDR-FORPRO (J. Lancelot) and ANDRA (S. Altmann and D. Coelho) is gratefully acknowledged. The Ph.D. thesis of D. Jougnot is supported by ANDRA. This is FORPRO contribution FORPRO 2006/19 A. We thank two anonymous reviewers for constructive reviews that helped to improve the clarity of the paper.

## References

- Brusseau, M. L., S. Peng, G. Schnaar, and M. S. Costanza-Robinson (2006), Relationships among air-water interfacial area, capillary pressure, and water saturation for a sandy porous medium, *Water Resour. Res.*, *42*, W03501, doi:10.1029/2005WR004058.
- Darnet, M., and G. Marquis (2004), Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone, *J. Hydrol.*, *285*, 114–124.
- Doussan, C., L. Jouniaux, and J.-L. Thony (2002), Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils, *J. Hydrol.*, *267*, 173–185.
- Guichet, X., L. Jouniaux, and J. Pozzi (2003), Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions, *J. Geophys. Res.*, *108*(B3), 2141, doi:10.1029/2001JB001517.
- Finsterle, S. (1999), iTOUGH2 user’s guide, *Rep. LBNL-40040*, Lawrence Berkeley Natl. Lab., Berkeley, Calif.
- Perrier, F., and P. Morat (2000), Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone, *Pure Appl. Geophys.*, *157*, 785–810.
- Pruess, K., C. Oldenburg, and G. Moridis (1999), TOUGH2 user’s guide, version 2.0, *Rep. LBNL-43134*, Lawrence Berkeley Natl. Lab., Berkeley, Calif.
- Revil, A., and A. Cerepi (2004), Streaming potentials in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L11605, doi:10.1029/2004GL020140.
- Revil, A., and P. Leroy (2004), Constitutive equations for ionic transport in porous shales, *J. Geophys. Res.*, *109*, B03208, doi:10.1029/2003JB002755.
- Revil, A., P. A. Pezard, and P. W. J. Glover (1999), Streaming potential in porous media: 1. Theory of the zeta potential, *J. Geophys. Res.*, *104*, 20,021–20,031.
- Richards, L. A. (1931), Capillary conduction of liquids through porous media, *Physics*, *1*, 318–333.
- Saunders, J. H., M. D. Jackson, and C. C. Pain (2006), A new numerical model of electrokinetic potential response during hydrocarbon recovery, *Geophys. Res. Lett.*, *33*, L15316, doi:10.1029/2006GL026835.
- Sill, W. R. (1983), Self-potential modeling from primary flows, *Geophysics*, *48*, 76–86.
- Suski, B., A. Revil, K. Titov, P. Konosavsky, M. Voltz, C. Dagès, and O. Huttel (2006), Monitoring of an infiltration experiment using the self-potential method, *Water Resour. Res.*, *42*, W08418, doi:10.1029/2005WR004840.
- Thony, J. L., P. Morat, G. Vachaud, and J. L. Le Mouél (1997), Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soil water flux, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIa Sci. Terre Planetes*, *325*, 317–325.
- van Genuchten, M. T. (1980), A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc.*, *44*, 892–898.
- Waxman, M. H., and L. J. M. Smits (1968), Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *Soc. Pet. Eng. J.*, *8*, 107–122.
- Yang, C., T. Dabros, D. Li, J. Czarnecki, and J. H. Masliyah (2001), Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method, *J. Colloid Interface Sci.*, *243*, 128–135.

T. Arora, D. Jougnot, and A. Revil, CEREGE, Département d’Hydrogéophysique et Milieux Poreux, CNRS, Université Paul Cézanne, F-13545 Aix-en-Provence, France.

C. Doussan and D. Renard, Unité Climat, Sol et Environnement, INRA, F-84914, Avignon, France.

N. Linde, Institute of Geophysics, Swiss Federal Institute of Technology, CH-8093 Zurich, Switzerland. (linde@aug.ig.erdw.ethz.ch)

S. K. Matthäi, Department of Earth Science and Engineering, Imperial College, SW7 2AZ London, UK.

### 5.3.3. Conclusion de l'article et perspectives

Le modèle de détermination du coefficient de couplage en condition de saturation partielle développé dans ce travail à partir des travaux de Revil et Leroy (2004) est une approche nouvelle qui nous évite la détermination du potentiel zêta dans le milieu. On peut ainsi déterminer un coefficient de couplage relatif,  $C^r$ , qui dépend de la saturation, de la perméabilité relative et de la conductivité électrique relative.

Ce modèle a été validé par une confrontation aux données expérimentales du suivi en PS du drainage d'une colonne de sable (1D). La théorie proposée par notre modèle a été introduite dans un code de modélisation hydrogéologique (TOUGH2) pour calculer la distribution du potentiel généré par l'écoulement. Les paramètres de la courbe de sorption (qui représente la saturation en fonction de la pression capillaire) inversés par notre approche correspondent parfaitement à ceux mesurés préalablement et ont permis de reproduire le flux de drainage et les pressions capillaires mesurées en fonction du temps. Les inversions ont été réalisées avec le code iTOUGH2.

Cette nouvelle formulation du coefficient de couplage en conditions de saturation partielle, qui permet de le relier directement à la résistivité électrique et à la perméabilité du milieu, ouvre de nouvelles perspectives pour la détermination de phénomènes de transport par une méthode simple et peu coûteuse : la Polarisation Spontanée. Dans la suite de ce chapitre, nous allons développer son utilisation et les modèles physiques nécessaires pour caractériser la désaturation des argilites du COx.

## 5.4. Vers une théorie des phénomènes EK dans les argilites du COx partiellement saturées

### 5.4.1. Modèle de couplage EK en milieu non saturé

#### 5.4.1.1 Formulation des équations constitutives :

A partir des avancées proposées par Linde et al. (2007) sur le couplage électrocinétique et l'approche de prise de moyenne volumique de Revil et Linde (2006), Revil et al. (2007) ont développé un modèle d'équations constitutives basées sur les hypothèses déjà évoquées dans la section 3.4 (voir également l'annexe A1) :

- L'espace poral est saturé de deux fluides : un fluide mouillant ( $w$ ) et un non mouillant ( $n$ ),
- Les saturations respectives de ces deux fluides,  $s_w$  et  $s_n$ , sont telles que :  

$$s_w + s_n = 1,$$
- La phase mouillante est continue dans le milieu tant que sa saturation est supérieure à un seuil de percolation,  $s_w^c$  (défini d'après la théorie du *continuum* de percolation de Hunt et Erwin, 2003).
- La densité d'excès de charge (en  $C\ m^{-3}$ ) dans la solution porale augmente quand le volume de cette solution diminue (car le nombre de charges de surface à contrebalancer reste constant) :  $\bar{Q}_v(s_w) = \bar{Q}_v^{sat} / s_w$  (section 3.4.3.1 et Fig. 3-5).

La prise de moyenne volumique permet d'obtenir des équations macroscopiques à partir des équations qui caractérisent la physique à l'échelle microscopique. Ces équations macroscopiques peuvent s'exprimer sous la forme d'un produit matriciel :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}^t \\ \mathbf{U}_w \\ \mathbf{U}_n \end{bmatrix} = -\mathbf{L} \begin{bmatrix} \nabla \psi \\ \nabla p_w \\ \nabla p_n \end{bmatrix}, \quad (5.20)$$

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \sigma & (\bar{Q}_{v,sat} k_w) / (\eta_w s_w) & 0 \\ (\bar{Q}_{v,sat} k_w) / (\eta_w s_w) & k_w / \eta_w & 0 \\ 0 & 0 & k_n / \eta_n \end{bmatrix}. \quad (5.21)$$

La conductivité électrique du milieu est définie par le modèle basé sur la 2<sup>e</sup> loi d'Archie modifiée. Elle a déjà été utilisée et validée pour les argilites du COx au chapitre IV (section 4.4, Jougnot et al., 2010) :

$$\sigma = \frac{1}{F} \left[ (s_w - s_w^c)^n \bar{\sigma}_w + (F - 1) \bar{\sigma}_s \right]. \quad (5.22)$$

On rappellera que les barres sur les paramètres se réfèrent à l'utilisation de l'équilibre de Donnan pour prendre en compte les phénomènes d'interactions solide-soluté (section 3.2.2.3). De même, on rappellera que le facteur de formation,  $F$ , prend en compte la géométrie de l'espace poral (section 3.2.1.2), tandis que l'indice de saturation,  $n$ , quantifie la géométrie de la phase mouillante dans l'espace poral (section 3.4.3.2). L'article Revil et al. (2007) est présenté dans l'annexe A1 afin de permettre d'accéder aux détails qui ne sont qu'évoqués dans cette section.

Les perméabilités du milieu,  $k_w$  et  $k_n$ , dépendent des types de roches considérées et sont très fortement non linéaire en fonction de la saturation. Il existe de nombreux modèles de détermination de la perméabilité relative de la phase mouillante ( $k_w^r$ ) en fonction de la saturation  $s_w$  du milieu (ou de la saturation effective  $S_e$ ), mais aucun d'eux ne fonctionne pour tous les milieux et pour toute la gamme de saturation. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Van Genuchten (1980), basé sur le modèle statistique de Mualem (1976) qui a été utilisé dans l'article Linde et al. (2007) :

$$k_w^r = \sqrt{S_e} \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{1/m_{VG}} \right)^{m_{VG}} \right]^2, \quad (5.23)$$

où  $m_{VG}$  est un paramètre adimensionnel lié à la courbe de succion. Très fréquemment utilisé aussi, le modèle plus ancien de Brooks et Corey (1964) :

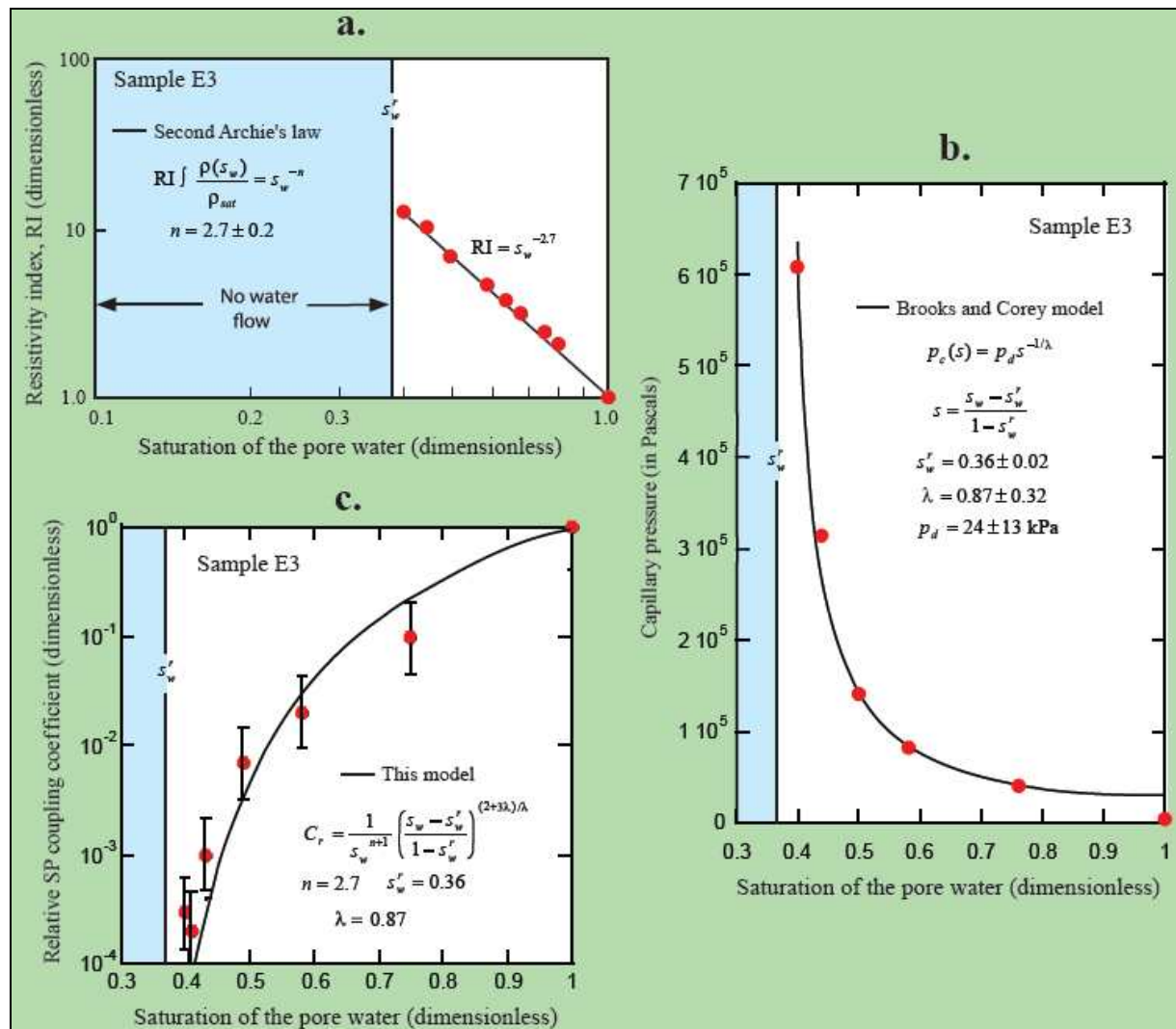
$$k_w^r = S_e^{\frac{2}{\lambda} + 3}, \quad (5.24)$$

est un modèle très utile. Dans ce modèle  $\lambda$  est aussi un paramètre lié à la courbe de succion. Il existe de nombreux autres modèles moins utilisés que ceux-ci, citons entre autres : Burdine (1953), Gardner (1958), et Vachaud et Vauclin (1975).

#### **5.4.1.2 Application à un milieu poreux complexe :**

En utilisant cette approche des couplages électrocinétiques en milieu poreux non saturés, Revil et al. (2007) réinterprètent les mesures de coefficients de couplage sur les dolomites partiellement saturées de Revil et Cerepi (2004). Ainsi, les mesures de conductivité

électrique et des paramètres de la courbe de succion suffisent à déterminer le coefficient de couplage ( $C$ ) dans le milieu (Fig. 5-5).



**Figure 5-5 : Validation du modèle de Revil et al. (2007) sur les données expérimentales de Revil et Cerepi (2004) : (a.) Index de résistivité, (b.) pression capillaire et (c.) coefficient de couplage en fonction de la saturation (Revil et al., 2007, Annexe A1).**

L'indice de saturation ( $n = 2.7 \pm 0.2$ ) a pu être déterminé grâce aux mesures de conductivité électrique des échantillons de dolomite en fonction de la saturation (pour  $s_w^c = 0$  et  $s_w^r = 0.36$ ) (Fig. 5-5a). Ensuite, les paramètres de Brooks et Corey (dont  $\lambda = 0.87 \pm 0.32$ , cf. Eq. 5.24) ont été obtenus par ajustement du modèle aux mesures de pression capillaire  $p_c$  en fonction de la saturation (Fig. 5-5b). Les paramètres ainsi obtenus permettent de déterminer parfaitement le comportement du coefficient de couplage relatif  $C_r$  en fonction de la saturation mesurée (Fig. 5-5c) :

$$C^r = \frac{C(s_w)}{C^{sat}} = \frac{k_w^r}{s_w \sigma^r} = \frac{1}{s_w^{n+1}} Se^{\lambda \frac{2}{n+3}}. \quad (5.25)$$

Ce résultat valide l'utilisation du modèle Revil et al. (2007).

Les dolomites correspondent à un milieu poreux plus complexe que le sable utilisé dans Linde et al. (2007), la validation du modèle sur un tel milieu permet de penser qu'il fonctionnerait sur des argilites. La suite de ce chapitre s'appliquera donc à l'adapter et à le tester sur le COx.

Nous avons vu au chapitre IV que le modèle de conductivité électrique proposé par Revil et al. (2007) fonctionnait très bien sur les argilites du COx partiellement saturées. Il nous faut donc proposer un modèle de perméabilité non saturée pour les argilites. Ainsi, il devrait être possible de déterminer le coefficient de couplage en fonction de la saturation dans les argilites du COx (de la même manière que dans l'équation 5.25).

#### **5.4.2. Détermination de la perméabilité dans les argilites du COx**

Lors de leur présentation dans le chapitre I, nous avons pu voir que les argilites du COx présentaient des propriétés adéquates pour être utilisées comme formation géologique hôte de déchets radioactifs. L'une d'elles est leur très faible perméabilité (entre  $10^{-19}$  et  $10^{-21}$  m<sup>2</sup>). Néanmoins, les temps de transferts hydriques et les propriétés hydromécaniques de ce matériau complexe en rendent la mesure délicate. Dans cette section, nous présenterons des méthodes développées pour leur détermination, d'abord à saturation, puis dans des conditions de saturation partielle.

##### **5.4.2.1 Détermination des propriétés hydromécanique des argilites saturées :**

De nombreux auteurs se sont penchés sur la détermination des propriétés HydroMécaniques (HM) des argilites du COx saturées (Gasc-Barbier, 2002 ; ANDRA, 2005a), mais dans cette section, nous nous focaliserons sur l'approche de couplage proposée par Escoffier et al. (2000, 2005), Escoffier (2002) et Homand et al. (2004), afin de pouvoir nous en servir à la fin de ce chapitre.

Leur approche du milieu poreux est basée sur celle, macroscopique, de Coussy (1991) qui a l'avantage de fournir une formulation des lois de comportement basée sur des paramètres mesurables sur échantillons (Escoffier, 2002) :

- Paramètres poroélastiques :  $\alpha$ , coefficient de Biot,  $M$ , module de Biot,  $K$  et  $K_U$ , modules de compressibilité drainé et non drainé et,  $B_s$ , coefficient de Skempton,
- Paramètres mécaniques :  $E$ ,  $E_U$ , module de Young drainé et non drainé,  $\nu$ ,  $\nu_U$ , coefficient de Poisson drainé et non drainé et  $G$ , module de cisaillement.

Tous ces paramètres ont fait l'objet de mesures poussées et précises sur échantillons dans le cadre de la thèse de Escoffier (2002) qui traite des argilites du COx en conditions saturées (essais œdométriques, essais triaxiaux, mesures de perméabilité). Nous nous focaliserons ici sur la détermination de la perméabilité en conditions saturées.

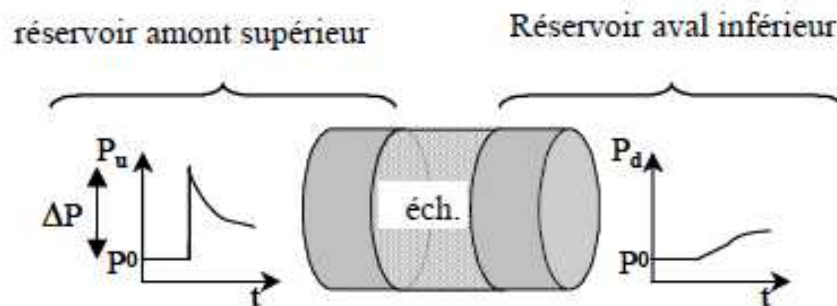


Figure 5-6 : Principe du pulse test sur échantillons (Escoffier, 2002)

La méthode de mesure de la perméabilité en régime permanent est impossible à appliquer aux argilites du COx à cause des temps de transfert à considérer. Il faut donc utiliser une méthode en régime transitoire comme celle proposée par Brace et al. (1968) sur des granites. Néanmoins, les argilites ne se comportent pas comme les granites. En effet, il n'est pas possible de négliger leur coefficient de stockage spécifique (aussi appelé coefficient d'emmagasinement)  $S_{sp}$  (en  $\text{Pa}^{-1}$ ) du fait que leur matrice est déformable. Hsieh et al. (1981) proposent donc la méthode transitoire du test par impulsion (pulse test, Fig. 5-6). L'échantillon est placé entre deux réservoirs (amont et aval) où la pression est contrôlée de façon très précise. A un temps  $t_0$ , la pression dans le réservoir amont est brusquement augmentée sous la forme d'une impulsion. Cette pression se propage dans l'échantillon jusqu'au réservoir aval. L'étude de l'évolution des pressions comparées dans les réservoirs amont et aval, associées à un modèle hydromécanique adapté, permet de déterminer les propriétés hydromécaniques de l'échantillon : perméabilité,  $k_w$  et coefficient de stockage spécifique,  $S_{sp}$ .

Escoffier (2002) a développé un dispositif d'essai selon le principe du pulse test pour les argilites du CO<sub>x</sub> saturées en eau (Fig. 5-7). L'interprétation des mesures, en vue d'obtenir  $k_w$  et  $S_{Sp}$ , peut se faire de deux façons. La première méthode est une interprétation graphique proposée par Neuzil et al. (1981). La seconde est basée sur un processus d'inversion : réaliser des itérations du problème direct afin de déterminer les paramètres qui permettent de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Une telle méthode a été proposée par Homand et al. (2004), puis Escoffier et al. (2005) dans le cas des argilites. Les perméabilités obtenues par ces méthodes dans les argilites saturées en eau sont comprises entre  $4 \times 10^{-21}$  et  $12 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>, et les coefficients de stockage spécifique,  $S_{Sp}$ , sont compris entre  $0,15 \times 10^{-9}$  et  $3 \times 10^{-9}$  Pa<sup>-1</sup>.

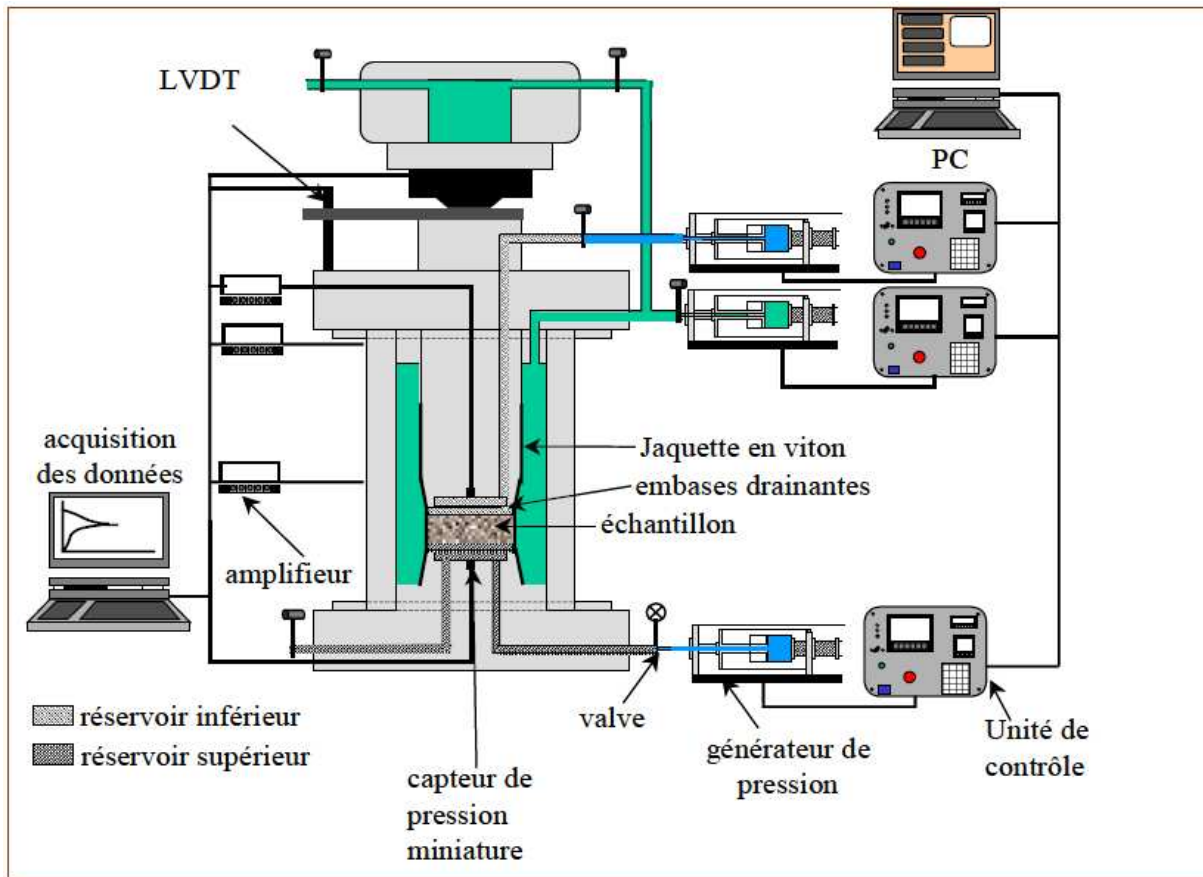


Figure 5-7 : Dispositif expérimental pour la détermination de la perméabilité dans les argilites du CO<sub>x</sub> saturées en eau (extrait de Escoffier, 2002).



### 5.4.2.2 Détermination de la perméabilité dans les argilites partiellement saturées :

Homand et al. (2004) proposent, en plus du modèle hydromécanique à saturation, un modèle de détermination des paramètres hydromécaniques dans les argilites partiellement saturées. Giraud et al. (2007) reprennent et développent ce modèle en s'appuyant sur le modèle poromécanique de Coussy (2004), en approfondissant la partie inversion. Les hypothèses utilisées dans leurs modèles sont les suivantes :

- la matrice poreuse est considérée comme déformable,
- l'espace poral est saturé de trois composants : un liquide incompressible, l'eau ( $w$ ), et deux gaz parfaits sous forme d'une mixture (l'air,  $n$ ) : l'air sec ( $a$ ) et la vapeur ( $v$ ),
- l'eau ( $w$ ) et l'air ( $n$ ) sont en équilibre et les changements de phase entre ces deux états sont possibles,
- les lois de Darcy et de Fick sont prises en compte respectivement pour la migration des fluides (eau et l'air) et pour la diffusion de la vapeur dans la mixture.

Le modèle repose sur l'équation de conservation des masses en conditions isothermes dans un volume  $\Omega$  correspondant à l'espace poral, où les masses sont définies par rapport à la saturation en eau comme suit :

$$m_w = \rho_w \phi s_w, \quad (5.26)$$

$$m_v = \rho_v \phi (1 - s_w), \quad (5.27)$$

$$m_a = \rho_a \phi (1 - s_w), \quad (5.28)$$

où  $\rho_w$ ,  $\rho_v$  et  $\rho_a$  sont respectivement les masses volumiques de l'eau, de la vapeur et de l'air sec. La masse  $M_i$  des constituants  $i$  du volume  $\Omega$  est obtenue en intégrant la masse des fluides  $m_i$  sur le volume  $\Omega$ .

Parmi les définitions qui leur permettent de définir les bases de leur modèle, nous retiendrons celles de la pression capillaire,  $p_c$  (en Pa), et de l'humidité relative dans le milieu,  $h_r$  (généralement exprimée sous la forme d'un pourcentage). La pression capillaire se définit classiquement par la différence entre la pression de la mixture gaz  $p_n$  ( $p_n = p_v + p_a$ ), et la pression du liquide (ici l'eau)  $p_w$  :

$$p_c = p_n - p_w. \quad (5.29)$$

L'humidité relative est définie par le rapport entre la pression de vapeur du milieu et celle d'un état de référence (notée  $p_v^0$ ) où le gaz serait saturé en vapeur, la pression de vapeur saturante  $p_v^0$ . Si  $p_v^0 = p_v$ , alors la pression capillaire est nulle,  $p_c = 0$ , et les deux composantes (n et w) sont à l'équilibre avec la pression atmosphérique :  $p_w = p_n = p_{atm}$ . Ainsi, Coussy (2004) définit  $h_r$  par :

$$h_r = \frac{p_v}{p_v^0} = \exp\left[\frac{M^v}{\rho_w RT} (p_w - p_w^0)\right]. \quad (5.30)$$

où  $M^v$  est la masse molaire de la vapeur (en  $\text{kg mol}^{-1}$ ),  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}$ , la constante des gaz parfaits et,  $T$ , la température (en K).

A partir de ces définitions, Giraud et al. (2007) développent leur modèle de transport multiphasique en utilisant la loi de Darcy généralisée et celle de Fick. Le détail de ce modèle sera donné dans la section 5.5, dans la partie transfert hydrique et gazeux de notre article sur les transports couplés dans les argilites du COx partiellement saturées (Jougnot et al., sous presse). On notera que ces auteurs proposent une approximation linéaire de leur modèle pour les problèmes limités à une seule dimension (basée sur l'approche Homand et al., 2004). Ils confrontent ensuite cette approximation à des données expérimentales acquises par le séchage d'échantillons d'argilites du COx.

Le dispositif expérimental utilisé pour ce séchage est relativement simple (Fig. 5-8). Il s'agit de placer un échantillon d'argilite dans une enceinte où l'humidité relative est contrôlée. D'après l'équation de Kelvin, la pression capillaire dans un échantillon dépend de l'humidité relative de l'atmosphère qui l'entoure (Sposito, 1981) :

$$p_c = -\frac{\rho_w RT}{M^v} \ln(h_r). \quad (5.31)$$

Ainsi, lorsqu'on place un échantillon initialement à l'équilibre avec une atmosphère d'humidité relative  $h_r^i$  (pression capillaire  $p_c^i$ ) dans une atmosphère d'humidité relative imposée  $h_r^{imp}$ , celui-ci se mettra à l'équilibre et sa pression capillaire deviendra égale à  $p_c^{imp}$ . La saturation en eau du milieu  $s_w$  étant liée à sa pression capillaire ( $p_c$ ) par la courbe de sorption  $s_w = f(p_c)$  (fonction fortement non linéaire), la mise en équilibre de la pression capillaire entraîne une mise à l'équilibre de la saturation. Ainsi, le suivi du poids de l'échantillon au moment du changement  $h_r^i \rightarrow h_r^{imp}$  va permettre de suivre la variation de son degré de saturation et donc de déterminer les paramètres de transfert dans l'échantillon. Selon

les dimensions de l'échantillon cylindrique (grand diamètre, petite hauteur), il est possible d'approximer le problème de diffusion hydrique comme étant à une dimension. Ainsi, il est possible d'inverser les paramètres de transfert correspondant à la saturation initiale  $s_w^i$  : la perméabilité ( $k_w^i$ ) et un équivalent du coefficient de stockage en conditions de saturation partielle ( $\eta_i$ ).

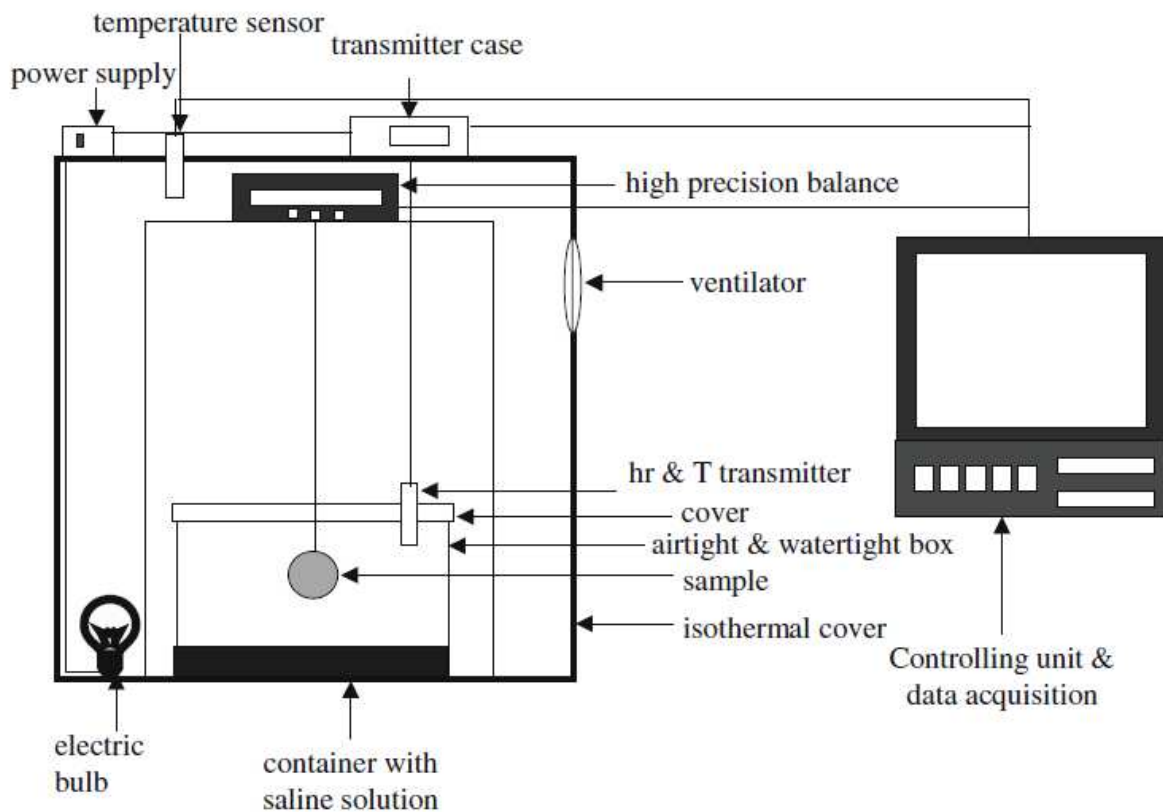


Figure 5-8 : Dispositif de mesure de la perméabilité des argilites partiellement saturées (Giraud et al., 2007).

Homand et al. (2004), puis Giraud et al. (2007) proposent des résultats expérimentaux dans des gammes d'humidité relative hautes (donc relativement proches de la saturation),  $h_r^i \in [85.1; 98]$  % et  $h_r^{imp} \in [75.4; 93.2]$  %, . Ils proposent de déterminer la perméabilité du milieu en fonction de la saturation par le modèle qui suit :

$$k_w^r(s_w) = \frac{1}{1 + [a_w^{rel} (1 - s_w)]^{b_w^{rel}}} \quad (5.32)$$

où  $a_w^{rel}$  et  $b_w^{rel}$  sont deux paramètres d'ajustement.

On notera que, pour les argilites du COx dans ces gammes de saturation, ces auteurs utilisent le modèle de courbe de sorption d'eau proposé par Vachaud et Vauclin (1975) :

$$s_w(p_c) = \frac{a_{vv}}{a_{vv} + \left(\frac{p_c}{10^4}\right)^{b_{vv}}} . \quad (5.33)$$

où  $a_{vv}$  et  $b_{vv}$  sont deux autres paramètres d'ajustement.

D'autres études ont été menées par Pham (2006) sur les argilites du COx avec une gamme d'humidités relatives plus large et plus basse ( $h_r \in [36; 94]$  %). Il propose d'utiliser le modèle de Van Genuchten (1980) (Eq. 5.21) pour décrire la courbe de sorption d'eau, et une loi puissance pour déterminer la perméabilité relative en fonction de la saturation :

$$k_w^r(s_w) = s_w^\lambda . \quad (5.34)$$

Pham (2006) propose d'utiliser  $\lambda = 3,5$  dans le cas de la désaturation des argilites.

Dans la section qui suit, nous proposons de nouvelles mesures de perméabilité réalisées sur un échantillon d'argilites du COx, avec un appareil permettant d'accéder à une très large gamme d'humidité relative ( $h_r \in [7; 90]$  %). Ces mesures seront interprétées grâce à un modèle de couplage basé à la fois sur l'approche poromécanique de Giraud et al. (2007) et sur celle, électrocinétique de Revil et al. (2007). L'objectif final de ces mesures est la détermination des propriétés de transport hydromécaniques, la conductivité électrique, et le coefficient de couplage dans les argilites du COx partiellement saturées.

## **5.5. Présentation de l'article : "Transport properties of clay-rocks in partially saturated conditions. Theory and application to the Callovo-Oxfordian clay-rock", sous presse dans *Water Resources Research***

### **5.5.1. Introduction à l'article**

Cet article a pour objectif de proposer une approche pour déterminer les propriétés de transport électrocinétique applicable aux argilites du COx partiellement saturées en eau. Ces travaux s'appuient principalement sur deux approches : le modèle de couplage électrocinétique de Revil et al. (2007) et le modèle poromécanique pour la détermination de la perméabilité de Giraud et al. (2007). La première partie de cet article consiste en un développement d'équations de couplage et une explicitation de la méthode de détermination du coefficient de couplage.

Cet article présente un ensemble d'expérimentations visant à valider le modèle proposé. La première expérimentation est basée sur les travaux de Homand et al. (2004) pour déterminer la perméabilité d'une roche très peu perméable par séchage. Nous utilisons un appareil capable de suivre la désaturation par pesées successives dans une atmosphère à humidité relative contrôlée pour une très large gamme d'humidités relatives ( $h_r \in [7; 90]$  %). La seconde série d'expériences a consisté en la mesure de la conductivité électrique d'échantillons du COx à plusieurs degrés de saturation. La troisième série d'expériences a consisté en un suivi du signal en potentiel spontané généré par la désaturation en 1D d'un échantillon d'argilites.

### **5.5.2. Article**

1 **Transport properties of the Callovo-Oxfordian clay-rock under**  
2 **partially saturated conditions**

3 D. Jougnot (1, 2, 3), A. Revil (2, 3), N. Lu (4), and A. Wayllace (4)

4 1. ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France

5 2. CNRS-UMR 5559-LGIT, Université de Savoie, Equipe Volcan, 73376 Le-Bourget-du-Lac, France

6 3. Colorado School of Mines, Department of Geophysics, Golden, 80401, CO, USA

7 4. Colorado School of Mines, Division of Engineering, Golden, 80401, CO, USA

8

9

---

10 **Corresponding author:**

11 André Revil

12 Colorado School of Mines,

13 Department of Geophysics, Green Center,

14 1500 Illinois street,

15 Golden, CO, 80401, United States

16

17

18 **Emails:** djougnot@mines.edu, arevil@mines.edu, ninglu@mines.edu, awayllac@mines.edu

19 **Key words.** Clay-rock, hydraulic diffusivity, partial saturation, capillary pressure, permeability.

20

21

22

23

*In press in Water Resources Research*

1 **Abstract.** A series of experiments were performed to characterize the permeability, the specific  
2 storage, the capillary pressure, the streaming potential coupling coefficient, and the electrical  
3 conductivity of a very low-permeability Callovo-Oxfordian clay-rock at different water  
4 saturations. The Callovo-Oxfordian formation is presently investigated as a potential host to  
5 store nuclear wastes because of its very low permeability (typically 10 nD at saturation) and  
6 high specific surface area. We first present the constitutive transport equations including an  
7 electrokinetic cross-coupling term in the generalized Darcy and Ohm constitutive equations.  
8 Then we present new experimental results using measurements of transient weight losses of  
9 samples submitted to a change in the relative humidity imposed by an automated humidity  
10 system in a hermetic chamber. These experiments are interpreted with a 1D analytical model of  
11 the coupled hydromechanical and transport equations. The hydromechanical transport properties  
12 (relative permeability and specific storage) of this clay-rock are investigated in the relative  
13 saturation range from 0.23 to 0.70. We demonstrate that below 30% in relative humidity, the  
14 flux of the vapor phase with respect to the flux of the liquid water phase can not be neglected.  
15 The relative apparent permeability can be described by a simple power law relationship with the  
16 saturation. In addition, we measure the electrical conductivity and the streaming potential  
17 coupling coefficient at various saturations. The electrical conductivity is described by a model  
18 accounting for electrical double layer contributions to surface conductivity. The measurement of  
19 the streaming potential coupling coefficient agrees with a power law model for the coupling  
20 coefficient versus the relative water saturation. A relationship between the exponent used to  
21 characterize the relative permeability and the second Archie's exponent used to describe the  
22 dependence of the electrical conductivity of the material with respect to the saturation is  
23 discussed.

## 1 **1. Introduction**

2 Argillaceous formations are considered to be potential hosts for nuclear wastes due to  
3 their extremely low intrinsic permeability (e.g., *Gautschi* [2001], *Croisé et al.* [2004], *Escoffier et*  
4 *al.* [2005]). In France, the Radioactive Waster Management Agency (ANDRA) is studying the  
5 Callovo-Oxfordian (150 Ma) clay-rocks formation for an underground (500 m deep) research  
6 laboratory in the eastern part of the Paris Basin. During the construction and the future  
7 exploitation phase of the waste disposal, the rock mass will be submitted to various thermo-  
8 hydromechanical stresses. The rock, initially saturated, will partially desaturate due to the  
9 ventilation of the galleries. So it is very important to understand the transport properties in these  
10 formations in both saturated and unsaturated conditions including damage related to both  
11 desiccation and stress release and healing/sealing effects.

12 Another important domain for which the knowledge of the hydromechanical properties of  
13 low permeability clay-rich formations acting as seals is important concerns the storage of CO<sub>2</sub> or  
14 methane in sedimentary rocks. Indeed, shale and clay-rocks can be used as capillary seals to  
15 prevent the upward migration, by buoyancy, of a CO<sub>2</sub> plume. However the modeling of the  
16 migration of such a plume requires a description of the transport properties of the clay-rich  
17 materials as a function of the saturation of the different fluid phases (*Revil et al.*, 1998).

18 Very few works have attempted to determine the hydromechanical properties of very low  
19 permeability clay-rocks under unsaturated conditions because such measurements are very  
20 challenging. Recently, *Vales et al.* [2004], *Giraud et al.* [2006], and *Giraud et al.* [2008] used the  
21 hydromechanical equations developed by *Coussy* [2004] to show that it is possible to determine  
22 the relative permeability and the specific storage at near-saturation conditions using  
23 measurements of transient weight losses of samples submitted to a change in the relative



1 humidity imposed by an automated humidity system in a hermetic chamber. However, their  
2 measurements were restricted to high saturations (for initial relative saturation greater than 0.77).  
3 In addition, very few measurements were performed to fully characterize the hydromechanical  
4 properties of the Callovo-Oxfordian clay-rock in a wide range of saturations (see *Pham* [2006],  
5 *Pham et al.* [2007] for discussions). These measurements are challenging because the amount of  
6 fluids that are exchanged by a core sample and the fluid reservoirs are extremely small and  
7 therefore very difficult to measure accurately. Therefore, the development of specific methods is  
8 required in this case.

9         In the present paper, we propose a new set of experiments to characterize the Callovo-  
10 Oxfordian clay-rock material and especially its hydraulic diffusivity and the capillary pressure  
11 curve at different water saturations including very low saturations. The rationale to include in our  
12 modeling the behavior of the streaming potential coupling coefficient and electrical conductivity  
13 in the generalized Darcy and Ohm equations is that these properties could be important in  
14 remotely imaging the state of saturation and pore liquid water flow of these materials using  
15 geophysical methods like induced polarisation and self-potential (e.g., *Revil and Pezard* [1998];  
16 *Linde et al.* [2007], *Crespy et al.* [2008], and *Jougnot et al.* [2010]).

17

## 18 **2. Background**

19

### 20 **2.1. Constitutive Transport Equations**

21         We discuss below the fundamental constitutive equations of transport in a linear  
22 poroelastic material with very low permeability under unsaturated conditions. The surface of the  
23 clay minerals is charged, and this charge is counterbalanced by a charge of opposite sign in the  
24 water phase. This characteristics is responsible for two features with respect to previously

1 developed theories. The first feature is the existence of an osmotic pressure term in the fluid  
 2 pressure of the liquid water phase (recently investigated by *Jougnot et al.* [2009]). The second  
 3 feature is a cross-coupling term in the constitutive equations for the Darcy velocity of the liquid  
 4 water phase and the total current density, which represents the flux of electrical charges carried  
 5 by the flow of the liquid water per unit surface area of the porous material and per unit time. The  
 6 description of this model has been established with keeping in mind that its specific application to  
 7 the Callovo-Oxfordian clay-rock will be investigated in the following sections.

8 We use below the subscripts  $w$  for the wetting phase (liquid vapor) and  $n$  for the non-  
 9 wetting (dry air, subscript  $a$ , mixed with water vapor, subscript  $v$ ) phase. This distinction is made  
 10 because the flow of water may occur in principle both as the flow of a liquid plus the transport of  
 11 vapor by diffusion and advection. We define  $s_w$  and  $s_n$  as the saturation of the wetting and non-  
 12 wetting phases, respectively (the saturation condition is expressed as  $s_w + s_n = 1$ ). We further  
 13 define  $\theta_w = s_w \phi$ ,  $\theta_a = s_a \phi$ ,  $\theta_v = s_v \phi$  the fluid contents of the wetting phase and the two non-  
 14 wetting phases, respectively, and  $\phi$  stands for the connected porosity of the porous medium. In  
 15 addition, we have  $s_a = s_v = s_n = (1 - s_w)$ . This means that dry air and the water vapor mixes  
 16 together because they are fully miscible phases (ideal gases). They occupy therefore the same  
 17 volume fraction of the pore space.

18 We denote,

$$19 \quad \bar{\mathbf{w}}_w = s_w \phi (\bar{\mathbf{u}}_w - \bar{\mathbf{u}}_s), \quad (1)$$

$$20 \quad \bar{\mathbf{w}}_n = s_n \phi (\bar{\mathbf{u}}_n - \bar{\mathbf{u}}_s), \quad (2)$$

1 the relative displacement vector of the wetting phase relative to the solid phase and the relative  
 2 displacement vector of the non-wetting phase relative to the solid phase, respectively. The  
 3 horizontal bar means that these parameters are averaged over the considered phase.

4 The following assumptions are made throughout the paper. (1) The wetting and non-  
 5 wetting phases are considered macroscopically inviscid. (2) Temperature gradients and  
 6 gravitational effects are neglected. (3) Porosity at the scale of a representative elementary volume  
 7 is considered to be a variation that changes with the stress and the pressures of the fluid phases  
 8 [*de la Cruz et al.*, 1993]. (4) The pore fluids do not bear any shear stresses and the wetting and  
 9 non-wetting fluid phases are considered to be Newtonian fluids. (5) The water is always in  
 10 thermodynamic equilibrium with its vapor phase. (6) The liquid water phase has an excess of  
 11 electrical charges to compensate the surface charge of the minerals that includes the isomorphic  
 12 substitutions in the crystalline framework, the surface charge at the edge of the clay minerals, and  
 13 the charge located in the Stern layer (see *Leroy et al.* [2007] for a detailed investigations of the  
 14 charges onto the various crystalline planes of clay minerals). (7) We consider that the two fluid  
 15 phases (wetting and non-wetting) are continuous at the scale of a representative elementary  
 16 volume of the porous body.

17 We denote,

$$18 \quad \bar{p}_c = \bar{p}_n - \bar{p}_w, \quad (3)$$

19 the capillary pressure (expressed in Pa), which depends both on the saturation of the wetting  
 20 phase and on the history of saturation/desaturation of the porous material,  $\bar{p}_n$  is the phase average  
 21 of the pressure of the non-wetting phase, and  $\bar{p}_w$  is the phase average of the fluid pressure in the  
 22 wetting phase including an osmotic contribution as discussed in details by *Jougnot et al.* [2009].

1 For the Callovo-Oxfordian clay-rock, we can use the capillary pressure / saturation model  
 2 proposed by *Vachaud et al.* [1979]

$$3 \quad s_w(p_c) = \frac{a_{vv}}{a_{vv} + \left( \frac{\bar{p}_c}{\rho_w g} \right)^{b_{vv}}}. \quad (4)$$

4  
 5 In Eq. (4),  $a_{vv}$  is a coefficient expressed in meters,  $b_{vv}$  is a dimensionless coefficient close to  
 6 unity,  $\rho_w$  is the mass density of liquid water (in  $\text{kg m}^{-3}$ ), and  $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$  is the acceleration of  
 7 the gravity. Some values of  $a_{vv}$  and  $b_{vv}$  found in the literature for the Callovo-Oxfordian clay-  
 8 rock are given in Table 1. We also have  $\bar{p}_n = \bar{p}_a + \bar{p}_v$  where  $\bar{p}_a$  is the pressure of dry air and  $\bar{p}_v$   
 9 is the pressure of the water vapor. Using this relationship, the dry air pressure can be expressed in  
 10 terms of the pressure of the non-wetting phase  $\bar{p}_n$  and the pressure of the vapor  $\bar{p}_v$  phase by  
 11  $\bar{p}_a = \bar{p}_n - \bar{p}_v$ , i.e.,

$$12 \quad \bar{p}_v = \bar{p}_v^0 \exp \left[ \frac{M_v}{\rho_w R T} (\bar{p}_w - \bar{p}_w^0) \right], \quad (5)$$

$$13 \quad \bar{p}_v^0 = \bar{p}_v^{sat}(T) = 10^{f(T)}, \quad (6)$$

$$14 \quad f(T) = a + (T - T_0) [b + c(T - T_0)]^{-1}, \quad (7)$$

15  
 16 where the index “0” refers a saturated reference state ( $p_c = 0$ ,  $\bar{p}_w = \bar{p}_n^0 = p_{atm}$ ),  $T_0 = 273.5^\circ\text{K}$ ,  $T$   
 17 is the temperature in Kelvin,  $a = 2.7858$  (dimensionless),  $b = 31.559 \text{ K}$ ,  $c = 0.1354$   
 18 (dimensionless),  $M_v$  is the molar mass of vapor (in  $\text{kg Mol}^{-1}$ ),  $R$  is the universal gas constant  
 19 (being  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ ),  $\bar{p}_v^0$  is the vapor pressure (in Pa) in a water vapor saturated air  
 20 ( $\bar{p}_w = \bar{p}_n^0 = p_{atm}$ ). The relative humidity (dimensionless) is obtained by

$$h_r = \frac{\bar{p}_v}{\bar{p}_v^0} = \exp\left[\frac{M_v}{\rho_w RT}(\bar{p}_w - \bar{p}_w^0)\right]. \quad (8)$$

In unsaturated soil mechanics, the suction  $\Psi = -p_c$  (in Pa) (or  $\Psi = -p_c / \rho_w g$ , expressed in m) can be related to the relative humidity  $h_r$  by the Kelvin equation [e.g., *Sposito*, 1981]

$$\Psi = -\frac{RT\rho_w}{M_v} \ln(h_r). \quad (9)$$

**Table 1.** Values of some petrophysical parameters of the Callovo-Oxfordian clay-rock determined from previous literature data.

Parameter	Value and uncertainty
$a_w$	$50 \pm 25$ <sup>1</sup>
$b_w$	$1.6 \pm 0.6$ <sup>1</sup>
$\alpha$	$0.6$ <sup>7</sup> , $0.75$ <sup>2</sup>
Log $k$	$-20.0 \pm 1.5$ <sup>3</sup>
$K$	$4.0 \times 10^9$ Pa <sup>4</sup>
$G$	$2.4 \times 10^9$ Pa <sup>5</sup>
$a_{vv}$	$(10 \pm 6) \times 10^3$ m <sup>6</sup>
$b_{vv}$	$1.05 \pm 0.03$ <sup>6</sup>

1. From *Homand et al.* [2004] (drying experiment).
2. Biot coefficient. Mean value from *Homand et al.* [2004] and *Giraud et al.* [2008].
3. Saturated apparent permeability (in m<sup>2</sup>). Value from *Homand et al.* [2004].
4. Drained bulk modulus. Value from *Homand et al.* [2004].
5. Shear modulus of the frame. Value from *Homand et al.* [2004].
6. Capillary pressure curve coefficients. Values from *Giraud et al.* [2008].
7. Biot coefficient. Value from *Pham* [2006].

We will neglect the viscous drag between the wetting and the non-wetting fluid phases. This assumption is widely accepted in the literature [see *Lo et al.*, 2002 for a discussion]. In

1 addition, we assume that the material is isotropic and therefore the permeability tensor is  
 2 described by  $k \mathbf{I}_3$  where  $k$  is the isotropic permeability and  $\mathbf{I}_3$  is the 3x3 identity matrix. In the  
 3 following, we use the constitutive equations of transport discussed by *Revil et al.* [2007] and  
 4 *Linde et al.* [2007] adding a dispersion/diffusion terms to characterize the transport of the vapor  
 5 and dry air phases through the porous material. The constitutive equations for the flux of the  
 6 water and vapor phases can be found in *Gawin et al.* [1995]. Adding the cross-coupling term with  
 7 the current density [*Revil, 2007*], we obtain the following expressions for the volumetric fluxes of  
 8 the liquid water, water vapor phase, and electrical charges as,

$$9 \quad \dot{\mathbf{w}}_w = -\frac{k_w^r k}{\eta_w} \nabla \bar{p}_w - \frac{k_w^r k}{\eta_w} \left( \frac{\bar{Q}_v}{s_w} \right) \nabla \varphi, \quad (10)$$

$$10 \quad \dot{\mathbf{w}}_v = -\frac{k_n^r k}{\eta_n} \nabla \bar{p}_n - \mathbf{D} \cdot \nabla \ln C_v \quad (11)$$

$$11 \quad \mathbf{j} = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \psi + \left( \frac{\bar{Q}_v}{s_w} \right) \dot{\mathbf{w}}_w \quad (12)$$

12  
 13 where  $C_v = \bar{p}_v / \bar{p}_n$  is the molar concentration of vapor in the non-wetting phase,  $\bar{Q}_v$  is the excess  
 14 of electrical charge of the diffuse layer per unit pore volume at saturation (see *Revil et al.* [2005]  
 15 and *Jougnot et al.* [2009]),  $\mathbf{j}$  is the total current density (in  $\text{A m}^{-2}$ ) (flux of electrical charges per  
 16 unit surface area and per unit time),  $\boldsymbol{\sigma}$  (in  $\text{S m}^{-1}$ ) is a second-order symmetric conductivity tensor  
 17 of the clay-rock (with elements depending on the water saturation),  $k_w^r$  is the relative permeability  
 18 for the water phase (dimensionless),  $k_n^r$  is the relative permeability of the non-wetting phase  
 19 (dimensionless),  $\eta_n$  and  $\eta_w$  are the dynamic viscosities of the non-wetting phase and liquid water  
 20 phase, respectively (in  $\text{Pa s}$ ), and  $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$  is the electrical field (in  $\text{V m}^{-1}$ ) (therefore  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$   
 21 is satisfied in the low frequency limit of the Maxwell equations). In the absence of external

1 electrical field source,  $\varphi$  (in V) is the streaming (macroscopic) potential (in V). In the following,  
 2 we will assume that anisotropy of the clay-rock is not too several so the conductivity tensor can  
 3 be replaced by a scalar electrical conductivity.

4 The positive-definite second-order symmetric tensor  $\mathbf{D}$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) in Eq. (11) is the effective  
 5 hydrodynamic diffusion/dispersion tensor in the gas phase. Assuming a Fickian model, it is given  
 6 by

$$7 \quad \mathbf{D} = \left[ D_m + \alpha_T \frac{\dot{\bar{w}}_n}{(s_n \phi)} \right] \mathbf{I}_3 + \frac{\alpha_L - \alpha_T}{(s_n \phi)^2} \frac{\dot{\bar{w}}_n}{\dot{\bar{w}}_n} \otimes \frac{\dot{\bar{w}}_n}{\dot{\bar{w}}_n}, \quad (13)$$

$$8 \quad D_m = \frac{s_n D_v}{F}, \quad (14)$$

$$9 \quad D_v = 2.17 \cdot 10^{-5} \frac{P_{atm}}{\bar{p}_n} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.88}, \quad (15)$$

10 where  $D_m$  is the molecular diffusion coefficient of the vapor phase in dry air through the porous  
 11 material at atmospheric pressure (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})_{ij} = a_i b_j$  denotes the outer product between  
 12 vectors  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{b}$ , and  $\alpha_L$  and  $\alpha_T$  are the longitudinal and transverse dispersivities (in m),  
 13 respectively,  $F$  is the electrical formation factor, which is related to porosity through Archie's  
 14 law,

$$15 \quad F = \phi^{-m}, \quad (16)$$

16 [*Archie*, 1942],  $m$  (dimensionless) is called the cementation exponent),  $p_{atm}$  is the atmospheric  
 17 pressure,  $T$  the temperature is expressed in K, and  $T_0 = 273$  K. This model was developed by *De*  
 18 *Vries et Kruger* [1966] and *De Vries* [1987] from the kinetic theory of gas and is valid for  $273 \text{ K} <$   
 19  $T < 373 \text{ K}$ . The inverse of the formation factor is the mobile or effective porosity of the porous  
 20 material (Revil et al., 2003). Eq. (10) describes a generalized constitutive Darcy's equation for the

1 flux of the liquid water phase. The last term corresponds to the electroosmosis contribution  
 2 associated with the electrical field  $\mathbf{E}$ . In absence of an external electrical field, this contribution  
 3 can be safely ignored.

4 Finally Eq. (13) corresponds to a generalized Ohm's law including the conduction term  
 5  $-\sigma \nabla \psi$  (classical Ohm's law) plus an advective transport term  $(\bar{Q}_v / s_w) \dot{\mathbf{w}}_w$  (the so-called  
 6 streaming current density, see for instance *Revil and Linde* [2007] and *Crespy et al.* [2008] and  
 7 references therein). The advective term corresponds to the advective transport of the excess of  
 8 electrical charges contained in the liquid water phase because of the existence of the electrical  
 9 double layer at the solid / liquid water interface and a net flux of water with respect to the solid  
 10 phase. In low-permeability materials, we will further assume that hydrodynamic dispersion can  
 11 be neglected with respect to diffusion because of the very low permeability of the materials  
 12 considered in the present work. Therefore, we consider that,

$$13 \quad \mathbf{D} \approx D_m \mathbf{I}_3, \quad (17)$$

14 In porous materials with clay minerals, electrical conductivity has two contributions. One  
 15 is associated with the pore water and the second with the electrical double layer coating the  
 16 surface of the pores [*Revil et al.*, 2002]. For a clay-rock, the dependence of the electrical  
 17 conductivity with the saturation of the water phase can be written as [*Revil et al.*, 2007]

$$18 \quad \sigma(s_w) = \frac{1}{F} \left[ s_e^n \bar{\sigma}_w + (F-1) \sigma_s \right], \quad (18)$$

19  
 20 where  $s_e = (s_w - s_w^c) / (1 - s_w^c)$  is the effective saturation,  $F$  is the electrical formation factor  
 21 defined above,  $n$  is the second Archie exponents ( $n$  is also called the saturation index),  $s_w^c$  is a  
 22 percolation threshold for the water film connectivity in the second Archie's law,  $\bar{\sigma}_w$  (in  $\text{S m}^{-1}$ ) is



1 the pore fluid electrical conductivity (including the disturbances associated with the diffuse layer,  
 2 see *Revil and Linde* [2007]), and  $\sigma_s$  (in S m<sup>-1</sup>) represents the electrical conductivity due to  
 3 electromigration in the Stern layer. This contribution is frequency dependent (*Leroy et al.*  
 4 [2008]). *Leroy et al.* [2008] and recently *Leroy and Revil* [2009] showed that when a pure DC  
 5 current is applied, there is no contribution from the Stern layer to the overall electrical  
 6 conductivity. However, the measurements presented below are performed at 10 Hz, a frequency  
 7 for which there is contribution from the Stern layer to the overall electrical conductivity of the  
 8 material as discussed by *Leroy and Revil* [2009] (see also *Revil et al.* [2002]).

9

10 **Table 2.** Callovo-Oxfordian pore water composition

THERMOAR model [ <i>Gaucher et al.</i> , 2006]		Simplified solute composition <sup>1</sup> (only charged species)	
Species	$C_i$ (mol L <sup>-1</sup> )	Species	$C_i$ (mol L <sup>-1</sup> )
Na	$32 \times 10^{-3}$	Na <sup>+</sup>	$31.5 \times 10^{-3}$
K	$7 \times 10^{-3}$	K <sup>+</sup>	$6.5 \times 10^{-3}$
Ca	$15 \times 10^{-3}$	Ca <sup>2+</sup>	$9.5 \times 10^{-3}$
Mg	$14 \times 10^{-3}$	Mg <sup>2+</sup>	$8.1 \times 10^{-3}$
Cl	$30 \times 10^{-3}$	Cl <sup>-</sup>	$30 \times 10^{-3}$
S(+6)	$34 \times 10^{-3}$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$21 \times 10^{-3}$
pH	7.3	-	-
pCO <sub>2</sub>	-2.51	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1.2 \times 10^{-3}$

11 1. From PHREEQC2 see *Leroy et al.* [2007].

12

13 The pore fluid conductivity  $\bar{\sigma}_w$  will be calculated below in Section 4.3 from the model  
 14 developed by *Leroy et al.* [2007]. The complexity arises because the composition of the pore  
 15 water of the clay-rock is distinct from the composition of an ionic reservoir in contact and in

1 equilibrium with the clay materials. This difference is due to the influence of the Coulombic  
 2 potential of the electrical double layer in the pore space of the material upon the concentrations in  
 3 anions and cations. The model developed by *Leroy et al.* [2007] uses a generalized Donnan  
 4 equilibrium model with a mean (microscopic) electrical potential in the pore water,  $\varphi_m$  (in V).  
 5 The chemistry of the pore water is computed using the THERMOAR model proposed by  
 6 *Gaucher et al.* [2006] (see Table 2, and for more details see *Jougnot et al.* [2009]).

7         The streaming potential is the electrical potential associated with the flow of the pore  
 8 water. This electrical potential can be used as a powerful non-intrusive method to monitor the  
 9 flow of the ground water as shown recently by various studies at different scales, from the  
 10 laboratory to pumping test experiments in the field [*Crespy et al.*, 2008; *Revil et al.*, 2008;  
 11 *Jardani et al.*, 2009; *Malama et al.*, 2009]. In the present case, a simple first-order approximation  
 12 of the electrical field between two electrodes along a cylindrical core sample is employed  
 13  $(\nabla\varphi)_{j=0} \approx (\bar{Q}_V / s_w \sigma) \dot{\bar{\mathbf{w}}}_w$  [*Linde et al.*, 2007] indicating that the electrical potential is sensitive to  
 14 the flow of the liquid water phase only.

15         In addition to the previous equations, a complete theory should specify the mechanical  
 16 constitutive and continuity equations for a linear poroelastic body saturated by two fluid phases,  
 17 the wetting phase (liquid water) and the non-wetting phase formed by a mix between dry air and  
 18 water vapor. These equations can be found in *Homand et al.* [2004] for instance and just need to  
 19 be modified to account for the osmotic pressure in the phase average of the pressure of the  
 20 wetting (liquid water) phase.

21

22

23

## 1 2.2. 1D approximation of the flow problem

2 In the following, we consider a cylindrical core sample submitted to different atmospheric  
 3 relative humidities (see Figures 1 to 3, see further description in Section 3). The bottom and sides  
 4 of the core samples are impermeable. Therefore the flow is uniaxial (1D, along the axis of the  
 5 cylinder as shown in Figure 3). A complete analysis of the 1D hydromechanical problem is  
 6 discussed in Appendix A. Such a simplified 1D approximation of the hydromechanical problem  
 7 has been developed by *Olchitzky* [2002] and *Homand et al.* [2004]. This approximation is based  
 8 on a linearization of the water-saturation / capillary pressure curve using a first-order Taylor  
 9 series expansion,

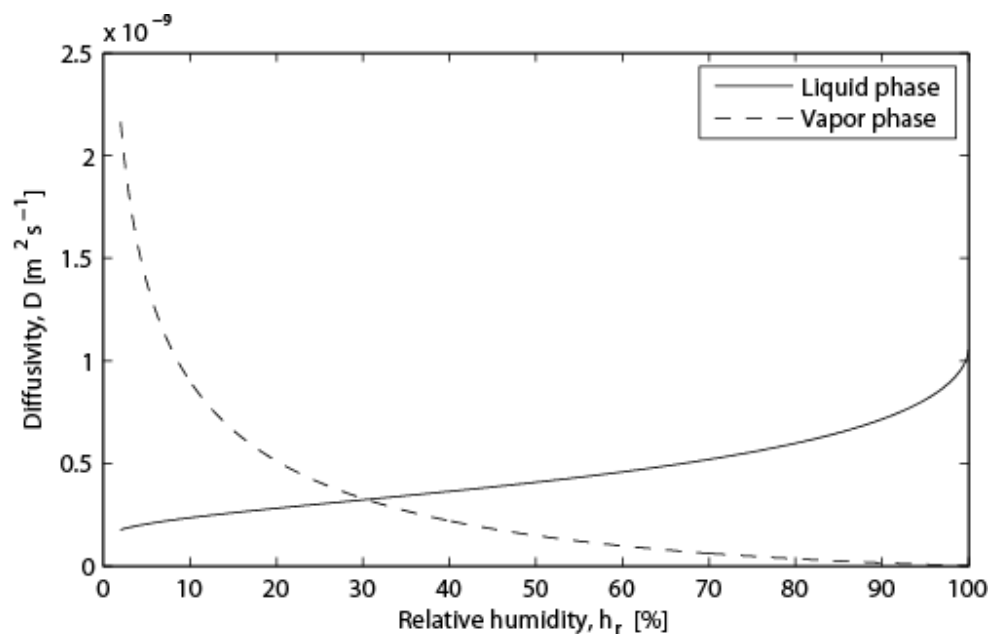
$$10 \quad s_w(\bar{p}_c) = s_w^i + \left( \frac{\partial s_w}{\partial \bar{p}_c} \right)_i (\bar{p}_c - \bar{p}_c^i), \quad (19)$$

$$11 \quad \left( \frac{\partial s_w}{\partial \bar{p}_c} \right)_i \approx \frac{-a_{vv} / \rho_w g}{[a_{vv} + (\bar{p}_c^i / \rho_w g)^{b_{vv}}]}, \quad (20)$$

12 where the superscript i stands for the initial condition during a small change in the saturation of  
 13 the water phase. Eq. (19) is only valid for small variations around the initial capillary pressure  
 14 value. Using this approximation, *Olchitzky* [2002] and *Homand et al.* [2004] obtained a linearized  
 15 solution to the hydromechanical problem in unsaturated conditions. The assumptions of this  
 16 model are the following: (1) During a small change of the water saturation, all the  
 17 hydromechanical moduli are constant and equal to their values in the initial saturation state  
 18 (denoted by the subscript i). (2) The pressure of the non-wetting phase remains constant in the  
 19 porous material and is equal to the atmospheric pressure. Therefore the convective term in the  
 20 flux of the non-wetting phase is neglected. (3) We compare in Appendix A the vapor transport  
 21 and liquid water flow terms. Figure 4 shows that the diffusion of the water vapor can be neglected  
 22 above a relative humidity of 30% and is incorporated into an apparent permeability below this

1 critical value (see a complete derivation in Appendix A). However, the critical value of 30%  
 2 relative humidity is unusually low for subsurface porous media. Indeed 30% relative humidity is  
 3 indicative of extremely dry conditions and fluxes of any kind (films or vapor phase) are  
 4 extremely low at such low potentials. (4) Electroosmosis is neglected (see Revil et al. [1999]). (5)  
 5 Lateral deformations are neglected (1D assumption) and the stress applied to the sample is equal  
 6 to the atmospheric pressure (see Appendix A).

7



8

9 **Figure 4.** Comparison between the contribution  $D_v^i$  and  $D_w^i$  of the overall hydraulic diffusivity of  
 10 water through the clay-rock. The contribution  $D_v^i$  is related to the hydraulic diffusion of the vapor  
 11 phase while the contribution  $D_w^i$  is related to the hydraulic diffusion of the liquid water phase.  
 12 The diffusion of the vapor phase can be neglected above a critical relative humidity of 30%. We  
 13 used  $D_v = 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

14

15 According to the model developed by *Olchitzky* [2002] and *Homand et al.* [2004], the  
 16 relative variation of the mass of the sample from the initial (i) state is given by (see Appendix A)

$$\Theta(\bar{\mathbf{m}}, t) \equiv \frac{\Delta M_w(t)}{M_i} \approx -\frac{\rho_w \Omega}{M_i} (\bar{p}_c^{imp} - \bar{p}_c^i) \eta_i \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} E_n(t) \right], \quad (21)$$

where  $\eta_i$  is the specific storage expressed in  $\text{Pa}^{-1}$  (Homand *et al.* [2004]),  $M_i$  is the initial mass of the sample at time  $t_i$ , and  $\bar{\mathbf{m}}$  is the vector of model parameters that will be determined by optimization for the initial condition  $i$ . The other variables and functions are defined by [Homand *et al.*, 2004]

$$E_n(t) = \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ -\frac{k_w^{r,i} k}{\eta_w \eta_i} \omega_n^2 t \right], \quad (22)$$

$$\omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{L}, \quad (23)$$

$$\Omega = \pi R^2 L, \quad (24)$$

$$\eta_i = \left( \frac{\alpha^2}{\lambda_i + 2G} + N \right) (s_w^i)^2 + \phi_i \left[ \frac{s_w^i}{K_w} - \left( \frac{\partial s_w}{\partial \bar{p}_c} \right)_i \right], \quad (25)$$

where  $R$  is the radius of the sample,  $L$  is its length ( $\Omega$  is the volume of the sample),  $\eta_i$  is the specific storage coefficient  $\lambda_i$  is the Lamé modulus in the initial reference state,  $G$  is the shear modulus (independent on the saturation),  $K_w$  is the bulk modulus of the wetting phase (liquid water),  $\alpha$  is the classical Biot coefficient, and  $N$  is a stiffness coefficient. They are defined by

$$\alpha = 1 - \frac{K}{K_s}. \quad (26)$$

$$N \equiv \frac{(1-\alpha)(\alpha-\phi)}{K}, \quad (27)$$

where  $K$  is the drained bulk modulus and  $K_s$  is the bulk modulus of the solid phase (see Gasc-Barbier [2002]). Using this linear approximation, the analysis of the transient streaming potential response during a drying test is provided in Appendix B.

### 1 **3. Description of the Experiments**

2 Three sets of experiments were performed to study the transport properties of the Callovo-  
3 Oxfordian lay-rock at different saturations of the water phase. The first experiment was  
4 conducted to study the hydromechanical behavior of a single Callovo-Oxfordian clay-rock  
5 sample under partially saturated conditions to determine its hydromechanical properties (relative  
6 permeability and specific storage at different relative water saturations).

7 The second set of measurements was performed to measure the streaming potential in  
8 order to determine the value of the streaming potential coupling coefficient and to see if this  
9 approach could be used to monitor the flow of the liquid water during such drying experiments.  
10 Finally, a third set of experiments were performed to see how electrical conductivity varies with  
11 saturation and to determine Archie second exponent. This Archie second exponent will be related  
12 to the exponent used to describe the relative permeability as a function of the saturation in  
13 Section 5.

14

#### 15 **3.1. Description of the Core Samples**

16

17 All the cores used for our experiments were sampled from the Callovo-Oxfordian  
18 formation at the Bure test site (Meuse/Haute-Marne, France). The cores were drilled with a NaCl  
19 saturated mud (borehole EST423 and EST433) and came as a series of ~ 20 cm long core  
20 cylinders sampled at different depths. The samples from borehole EST433 were resampled to  
21 avoid the NaCl contamination on the boundaries. Then all the samples were conditioned in  
22 double hermetic bags and confined in polystyrene during their transport from the field to the  
23 laboratory.

1           The samples were already only partially saturated at the beginning of the experiments.  
 2 Their initial saturation was in the range 0.7 to 0.9. In order to limit hydrochemical disturbances  
 3 like those associated with a change in the osmotic pressure, we have decided not to resaturate the  
 4 samples prior to our experiments. The characteristics of our samples are detailed in Table 3.

5  
 6 **Table 3:** Characteristics and geometrical properties of the Callovo-Oxfordian samples used in the  
 7 present work

Sample	Borehole	Depth (m)	Unit	Length, $L$ (m)	Diameter, $D$ (m)	Experiment
EST28242	EST423	620,83	C2b1	0.010	0.051	HM <sup>1</sup>
EST29296	EST433	617.55	C2b1	0.064	0.065	SP <sup>2</sup>

8 1. Hydromechanical measurements  
 9 2. Streaming potential measurements

10

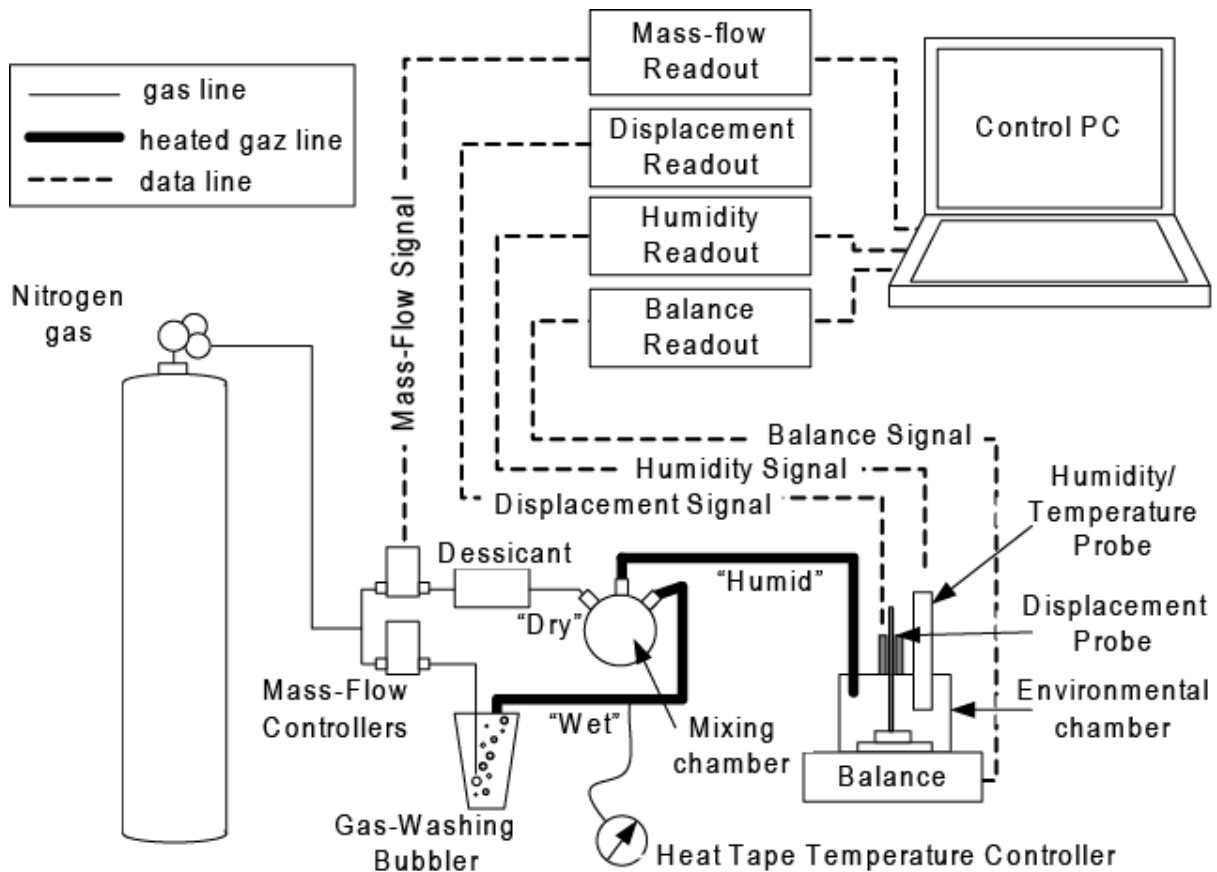
### 11 **3.2. Drying Experiment**

12

13           The hydromechanical behavior of Callovo-Oxfordian clay-rock was studied using the  
 14 automated humidity system developed by *Likos and Lu* [2001, 2003]. This system is based on the  
 15 control of the relative humidity of a confined chamber by a general system of air injection. The  
 16 sample is placed on high-precision analytical balance (Mettler Toledo SAG 204) in a small  
 17 environmental chamber ( $5 \times 11$  cm) which contains a relative humidity/temperature probe  
 18 (Vaisala HMI38) and a vertical displacement probe (Figures 1 and 2). An influent gas line injects  
 19 a “humid” gas form in a mixing chamber from a “wet” and a “dry” line. The relative humidity of  
 20 the gas is adjusted to the humidity measurement in the chamber by two mass flow controllers  
 21 (Figure 1). Humidity, temperature, mass, and displacements are recorded on a computer at a

1 chosen frequency. Due to the long duration of the experiments, measurements were taken every  
 2 300 s.

3



4

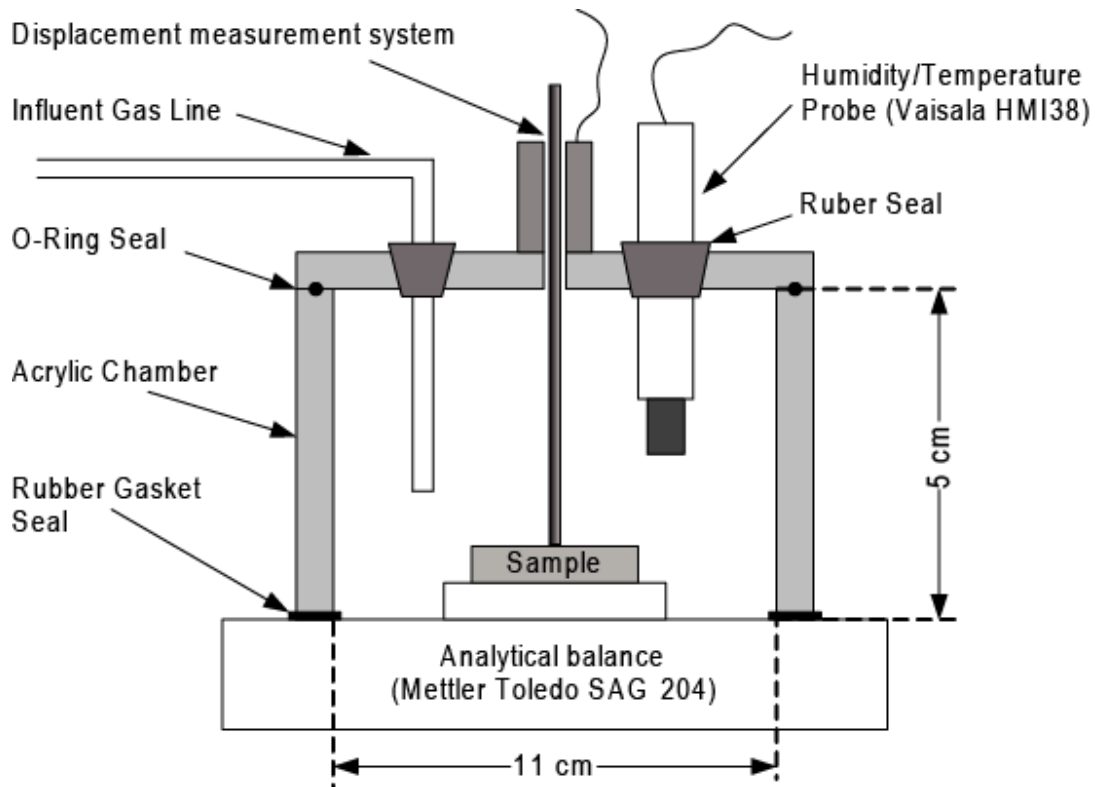
5 **Figure 1.** The automated humidity system general layout (Modified from *Likos and Lu* [2003]).

6

7 The system is able to determine the total suction characteristics of microporous rocks in a  
 8 relatively high suction range from  $7 \times 10^6$  Pa to  $7 \times 10^9$  Pa. During the drying experiment, we  
 9 monitored the mass variation of the core sample #EST28242 for different relative humidity steps  
 10 in both desaturation ( $h_r = 90, 70, 50, 27,$  and  $7\%$ ) and resaturation ( $h_r = 7, 13, 23, 31, 40, 48,$  and  
 11  $90\%$ ).

12





1  
 2 **Figure 2.** Detail of the automated humidity system of the environmental chamber (Modified from  
 3 *Likos and Lu [2003]*).

4  
 5 The core sample #EST28242 (see properties in Table 3) was extracted from the borehole  
 6 EST423 at depths comprised between 620.73 to 620.93 m. It was reshaped to a smaller cylinder  
 7 (length of 1 cm and diameter of 5.1 cm) to fit in the apparatus chamber. After the  
 8 drying/rewetting experiment, the sample was put in an oven to determine the dry mass at 105°C  
 9 during 24 hours. The porosity we considered for our calculations was measured in situ (in the  
 10 borehole EST423) by TCMR (Total Combinable Magnetic Resonance). It is equal to 0.171.

11

12

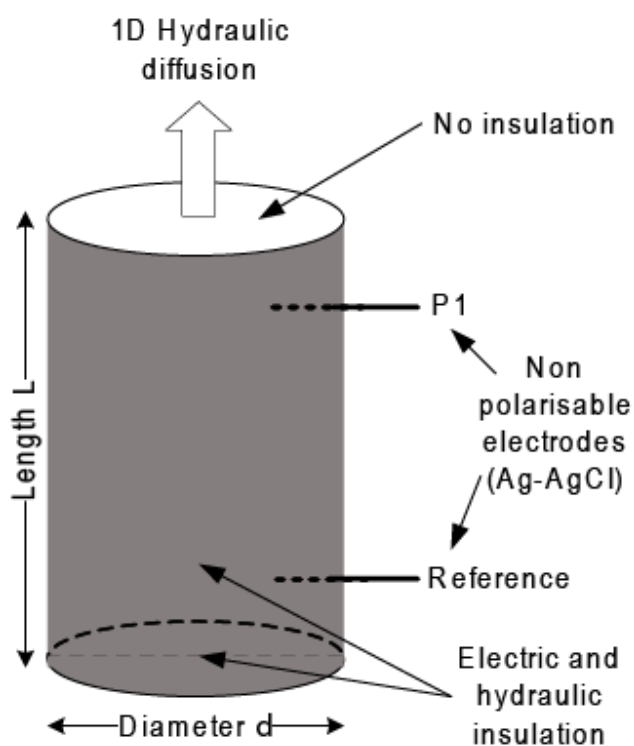
13

### 1 3.3. Streaming Potential Experiment

2

3 Due to technical constraints, the study of the electrokinetic behavior of a Callovo-  
 4 Oxfordian clay-rock during a drying experiment was done outside the automated humidity system  
 5 described above. The clay-rock samples were cut to have a cylindrical shape (see Table 3). The  
 6 bottom and sides of the core samples were impermeable as shown in Figure 3. These evaporation  
 7 experiments were realized with the following conditions  $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $h_r = 20 \pm 2 \%$ .

8



9

10 **Figure 3.** Sketch of the 1D hydraulic diffusion experiment monitored by the streaming potential  
 11 method. The streaming potential measurements are performed with the non-polarizing electrode  
 12 P1 and the reference electrode. The sample is insulated on the side and below. The loss of the  
 13 water occurs through the upper face only.

14

1 For each sample, we used two small non-polarizable Ag-AgCl electrodes design for  
2 medical use (from In Vivo Metric). These electrodes have shown that they provide best lasting  
3 without polarization and drifting (more than a couple of weeks in contact to rock and water).  
4 They have very small dimensions (0.8 mm thick and 8 mm long), which is ideal for these  
5 experiments so the electrical potential measurement can be considered as a point measurement.  
6 Two small holes were drilled on the side of the core and filled with a conductive gel (developed  
7 for electroencephalography) in order to improve the contact between the electrodes and the clay-  
8 rock core sample. The holes were drilled at 1 cm from the cylindrical sample end-faces.

9 During the drying tests, the streaming potential resulting from the flow of the water phase  
10 was measured by a very precise voltmeter (Fluke 289 Multimeter, sensitivity  $\pm 10 \mu\text{V}$ ) and  
11 recorded by a laptop computer. We have also checked the potential drift between the two  
12 electrodes before and after the experiment but no drift was observed indicating very stable  
13 electrodes. The noise level during the experiments was  $\pm 200 \mu\text{V}$ .

#### 15 **3.4. Electrical Conductivity Experiments**

16

17 The electrical conductivity of three core samples was determined from the magnitude of  
18 spectral induced polarization measurements in partially saturated conditions following the  
19 procedure described in *Cosenza et al.* [2007]. Each sample was dried first at the atmospheric  
20 conditions of the laboratory ( $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $h_r = 20 \pm 2 \%$ ), then heated 24 hours in an oven at  
21 three distinct temperatures: 70, 90, and  $105^\circ\text{C}$ . The electrical conductivity measurements were  
22 made at different saturations using the equipment developed at the Central Laboratory for  
23 Electronics (ZEL) at the Forschungszentrum Jülich, Germany (see *Zimmermann et al.* [2008]). It

1 is based on a four electrodes device measuring the conductance of the rock samples in the  
2 frequency range 1 mHz - 45 kHz.

## 4. Interpretation

### 4.1. Drying Experiment

8 The #EST28242 sample was dried in the automatic system during 34 days ( $2.92 \times 10^6$  s)  
9 and then resaturated during 62 days ( $5.35 \times 10^6$  s). Figure 5a presents the raw data of relative  
10 humidity and the sample mass as a function of time. Significant temperature changes in the  
11 laboratory ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) did not allow us to acquire reliable data for the resaturation. Therefore, we will  
12 focus only on the drying experiment below. During the drying procedure, the temperature was  
13 relatively stable around  $24^\circ\text{C}$  and the displacement probe data did not show any measurable  
14 variations in the sample thickness so they are not discussed further in the present paper.

15 For each equilibrium at an  $h_r$  value, it is possible to determine first the capillary pressure  
16 and then the relative saturation and therefore to determine the sorption curve. The capillary  
17 pressure is determined from Kelvin equation and the recorded values of the relative humidity.  
18 The saturations of the samples were monitored through their weight with a precision balance  
19 ( $\pm 0.0001$  g). The sample water saturations are calculated from:

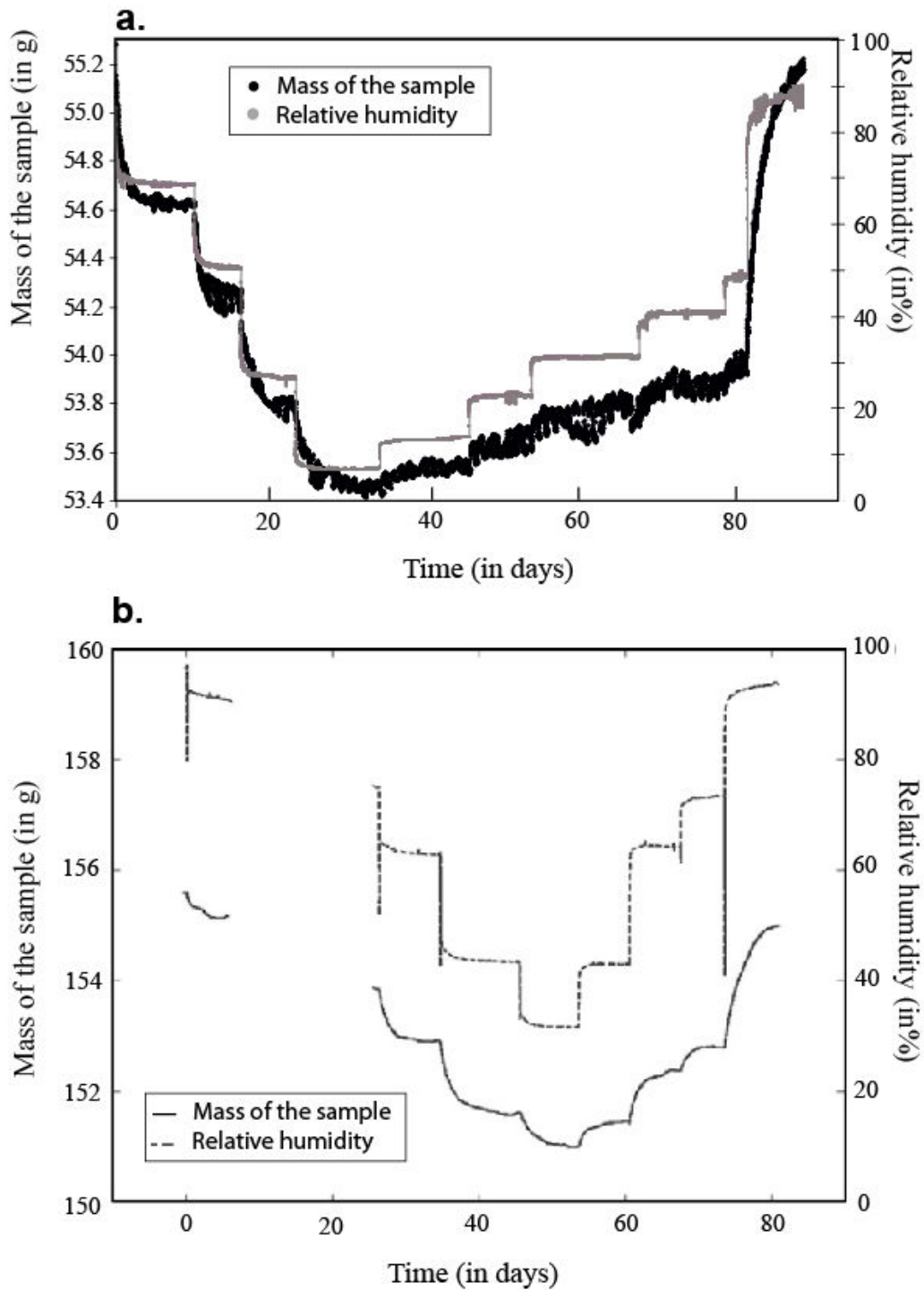
$$s_w = \frac{w \rho_d}{\phi \rho_w}, \quad (28)$$

22 where  $w = (m_{meas} - m_d) / m_d$  is the gravimetric water content with  $m_{meas}$ , the measured mass, and  
23  $m_d$ , the dry mass of the sample.  $\phi$  is the "Total Combinable Magnetic Resonance" (TCMR)

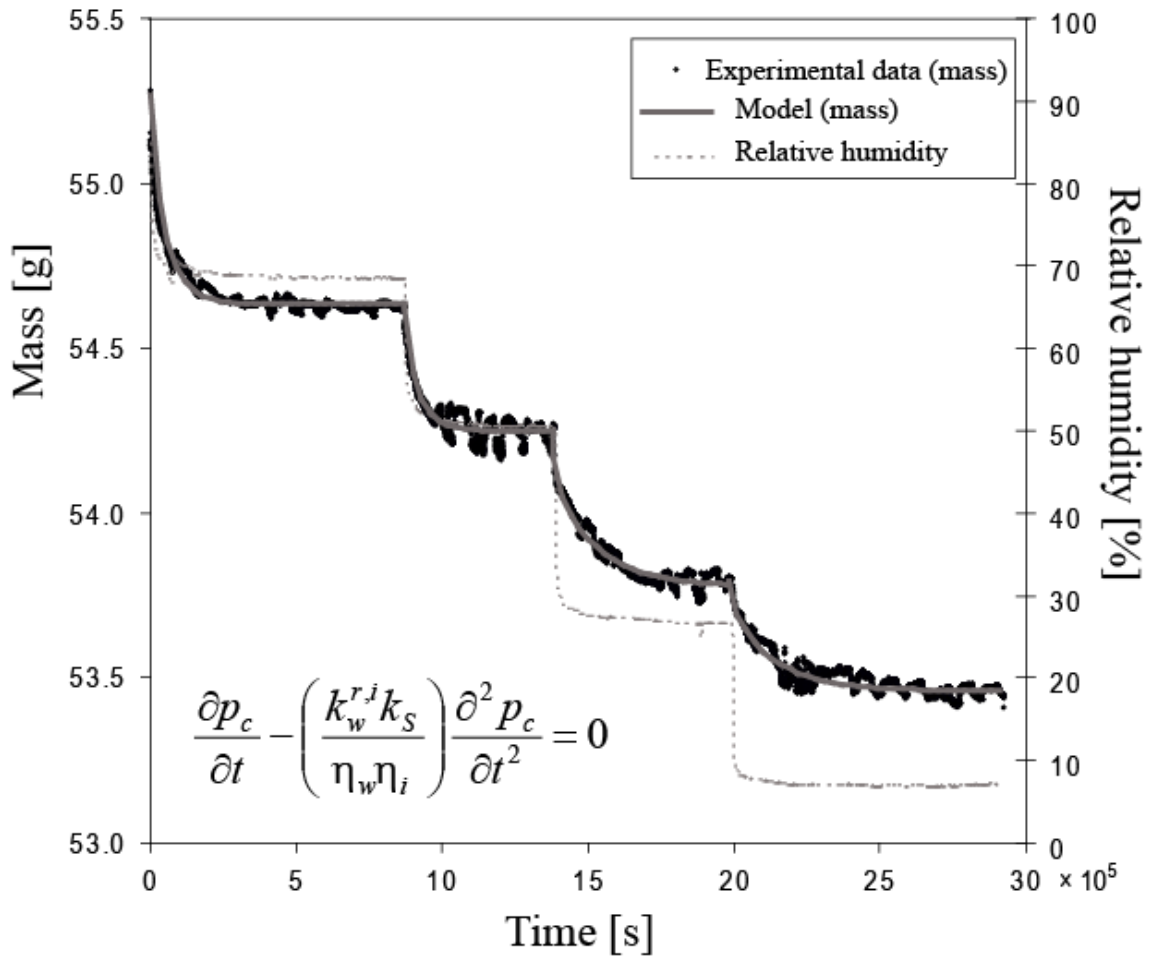
1 porosity,  $\rho_w = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ , and  $\rho_d = (1 - \phi)\rho_g$  are the water and the dry density, respectively  
2 (with  $\rho_g = 2690 \text{ kg m}^{-3}$  the grain density, see *Gaucher et al. [2004]*).

3         The Simplex algorithm [*Caceci and Cacheris, 1984*] was applied to the 1D approximation  
4 of the model presented above in Section 2, Eqs. (21) to (25), to invert the permeability  $k_w^i$  and the  
5 specific storage coefficient  $\eta_i$  of Sample #EST28242 from the drying experiment. No  
6 regularization term was added to the data misfit function to perform the optimization because the  
7 optimization is well-posed. The inversion was performed at each step in the drying procedure.  
8 The subscript “i” stands for the initial state when the determined parameter corresponds, at each  
9 step, to the equilibrium condition (capillary pressure, water saturation) before the relative  
10 humidity drop was made in the chamber. The Simplex algorithm was also applied to the data of  
11 *Pham [2006]* (see Figure 5b). These experimental data provides additional data points to  
12 determine the relative permeability versus the saturation of the liquid water phase.

13



1  
2 **Figure 5.** Results from the hydraulic diffusion experiments in an environmental chamber with an  
3 automated humidity system. **a.** Experimental results from the present study. **b.** Results of the  
4 experiments conducted by *Pham* [2006] and *Pham et al.* [2007] for comparison.



1  
 2 **Figure 6.** Step by step simulation of the mass variation during drying experiment by the 1D  
 3 approximation of the proposed model. The black dots correspond to the mass of the sample  
 4 measured by the high precision balance. The large solid grey line is the model with the model  
 5 parameters optimized with the Simplex algorithm. The dotted line corresponds to the relative  
 6 humidity values. There are four initial states considered for this experiment. Its duration is  
 7 approximately 35 days.

8  
 9 Considering the core #EST28242 sample, Figure 6 shows that the analytical solution for  
 10 the 1D hydraulic diffusion fits well the experimental data at every drop in the relative humidity  
 11 during the drying procedure. As expected from the literature data, the permeability  $k_w(s_w)$  fitted at

1 different steps decrease with the saturation (Table 4): from  $k_w(0.70) = 3.32 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  to  
 2  $k_w(0.23) = 4.01 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ .

3  
 4 **Table 4:** Fitted hydraulic parameter for the EST28242 sample at different saturations from the  
 5 drying procedure experiment.

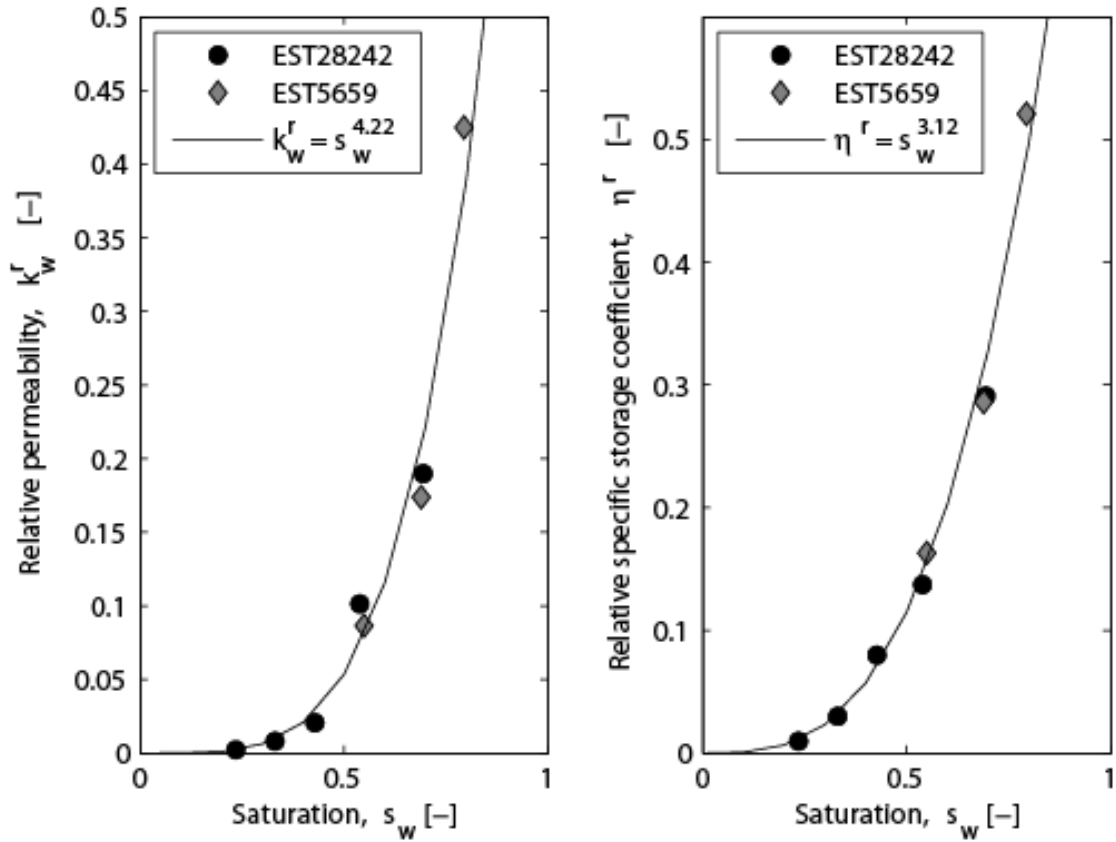
Saturation, $s_w^i$ [-]	Permeability, $k_w^i$ [ $\text{m}^2$ ]	Specific storage coefficient, $\eta_i$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]	Root Mean Square, $RMS$ [%]
0.69	$3.32 \times 10^{-22}$	$4.85 \times 10^{-10}$	0.0284
0.54	$1.78 \times 10^{-22}$	$2.28 \times 10^{-10}$	0.0452
0.43	$3.61 \times 10^{-23}$	$1.33 \times 10^{-10}$	0.0388
0.33	$1.39 \times 10^{-23}$	$5.00 \times 10^{-11}$	0.0357
0.23	$4.01 \times 10^{-24}$	$1.58 \times 10^{-11}$	0.0326
1.00 <sup>1</sup>	$1.75 \times 10^{-21}$	$1.66 \times 10^{-9}$	NA

6 1. Extrapolated using the power law behavior between the relative permeability and saturation.

7  
 8 The relative permeability follows a power law function:  $k_w^r = s_w^\lambda$  with  $\lambda = 4.3 \pm 0.1$  (Figure  
 9 7) and the permeability at saturation is given by  $k_w(1) = 1.749 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ . This saturated value of  
 10 permeability corresponds to the range of values reported in the literature for the Callovo-  
 11 Oxfordian clay-rock  $k \in [10^{-22} ; 10^{-20}] \text{ m}^2$  (see *Homand et al.* [2004]; *Escoffier et al.* [2005]).  
 12 The value of the exponent  $\lambda$  can be compared with the value found by *Pham* [2006]:  $\lambda = 3.5$  for  
 13 desaturation and 3.0 for resaturation. We believe that the low value obtained by *Pham* [2006]  
 14 may be due to the presence of microcracks in their samples. This will be discussed later in  
 15 Section 5.

16



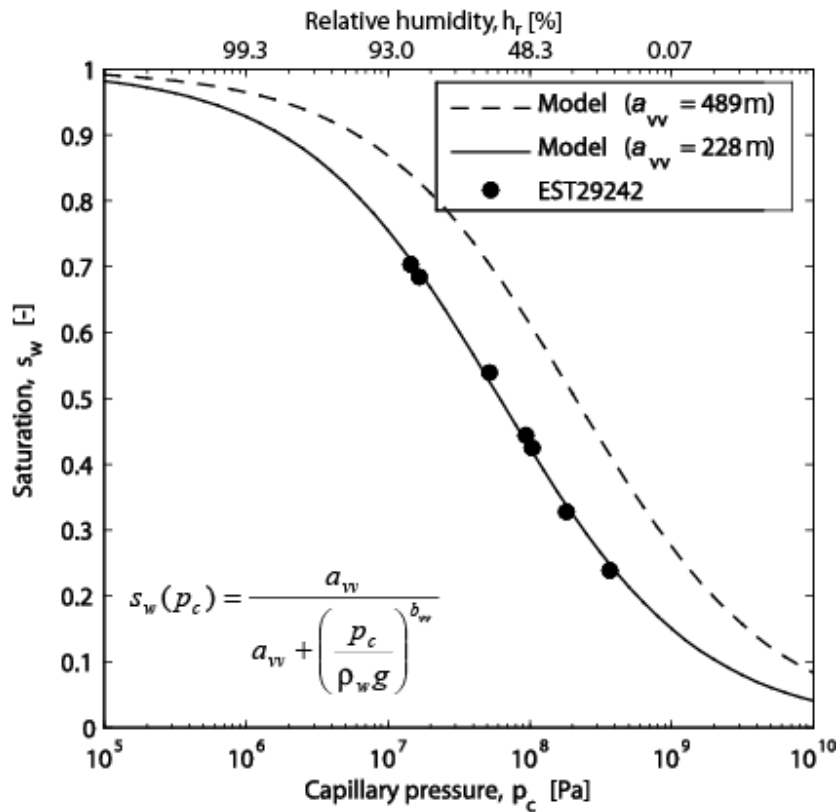


1  
2 **Figure 7.** Fitted relative permeability and relative storage coefficient term versus saturation in  
3 two Callovo-Oxfordian clay-rock samples: Sample #EST28242 (black dots, this study) and  
4 Sample #EST5659 (grey diamonds, data from *Pham* [2006]). Samples #EST28242 and  
5 #EST5659 have a porosity of 0.171 and 0.14, respectively. The solid lines correspond to the two  
6 best fit obtained by a power law function for the presented data set. The uncertainties are  
7 comprised inside the size of the symbols.

8  
9 The specific storage coefficient also decreases with the desaturation (Table 4) from  
10  $\eta(0.69) = 4.85 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  to  $\eta(0.23) = 1.58 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ . The relative specific storage  
11 coefficient with respect to the value at saturation follows a power law relationship  $\eta^r = s_w^{3.17}$   
12 (Figure 8). The specific storage at saturation is given by  $\eta^s = 1.66 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ . This saturated  
13 value is comprised between the value found by *Homand et al.* [2004] ( $\eta(0.97) = 1.5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ )

1 and the value determined by *Giraud et al.* [2006] ( $\eta(0.98) = 2.06 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ ) in the vicinity of  
 2 saturation. The specific storage coefficient can also be used to estimate the compressibility of the  
 3 pores at saturation given by:  $\beta_p = \eta^s - \phi\beta_w$  where  $\beta_w = 1/K_w$  is the compressibility of the pore  
 4 water ( $4.8 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ ) and  $\phi$  is the connected porosity (close to 0.17 in our case). This yields  $\beta_p =$   
 5  $1.58 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ , so the pores are highly compressible.

6



7

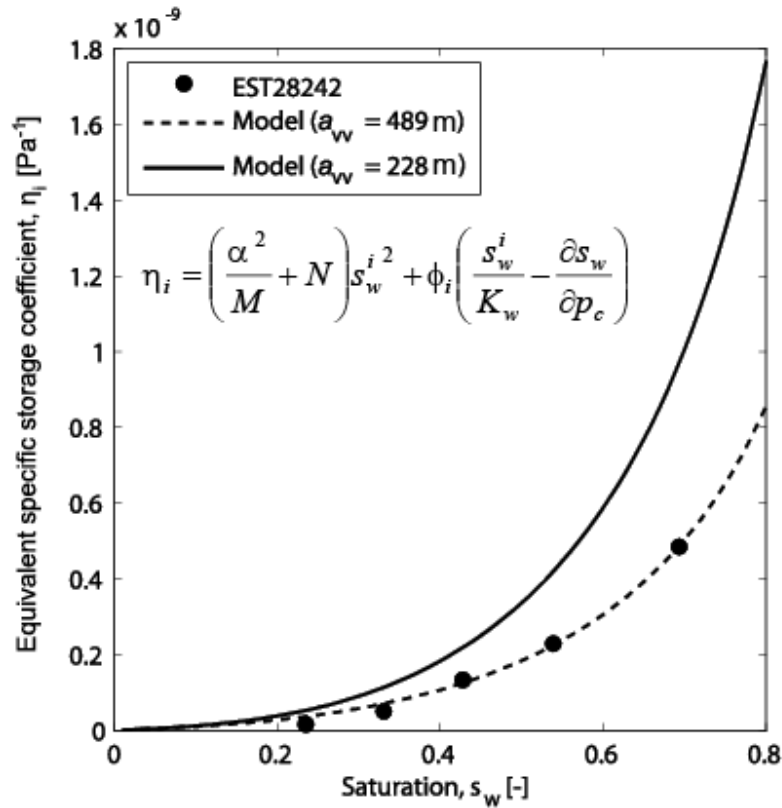
8 **Figure 8.** Sorption curve fitted by the Vachaud-Vauclin model (both with  $b_{vv} = 0.621$ ): the solid  
 9 line represent the best fit for  $a_{vv} = 228$  m and the dashed line the sorption curve for  $a_{vv} = 489$  m.  
 10 Sample #EST28242. The uncertainties are comprised inside the size of the symbols.

11

1           The relative permeability  $k_w^{r,i}$  and relative specific storage coefficient  $\eta_i^r$  fitted by the  
 2 Simplex algorithm from #EST28242 data are compared to the values determined by our approach  
 3 using the raw experimental data of *Pham* [2006] in Figure 7 (Sample #EST5659, porosity of  
 4 0.14). The saturated values for #EST5659 were determined along the same procedure than for  
 5 Sample #EST28242 (a fitted power law). From these results, it seems that a power law function is  
 6 able to fit the data, at least on a middle saturation range (from 0.2 to 0.8):  $k_w^r = s_w^\lambda$ , with  $\lambda \approx 4.2$   
 7 like in the *Brooks and Corey* [1964] model.

8           We can also determine the specific storage from the poroelastic properties of the Callovo-  
 9 Oxfordian clay-rock (Table 1) and the capillary pressure curve. The sorption curve parameters of  
 10 Eq. (4) were fitted to Sample #EST27242 data using the Simplex algorithm. The results are  
 11 shown in Figure 9. The best fit for Sample #EST28242 is obtained with  $a_{vv} = 228$  m and  
 12  $b_{vv} = 0.621$  in Eq. (4). Using these two parameters with the poroelastic properties of the Callovo-  
 13 Oxfordian clay-rock, we calculated the specific storage as a function of saturation (Figure 8).  
 14 There is a non-negligible difference between the calculated (solid line) and determined (black  
 15 dots) specific storages. However, the overall trend is pretty good. Using  $a_{vv} = 489$  m (and keeping  
 16  $b_{vv} = 0.621$ ), the model (dashed line) fits the data. This difference in the value of  $a_{vv}$  can be  
 17 explained by the uncertainty related to the value of the porosity and therefore on the exact level of  
 18 saturation.

19



1  
2 **Figure 9.** Specific storage coefficient  $\eta_i$  as a function of saturation, determined by the 1D  
3 analytical solution of the proposed model with the sorption curve values ( $a_{vv} = 228$  m and  
4  $b_{vv} = 0.621$ , the solid line) and with the best fit values ( $a_{vv} = 489$  m and  $b_{vv} = 0.621$ , the dashed  
5 line). The uncertainties are comprised inside the size of the symbols.

6

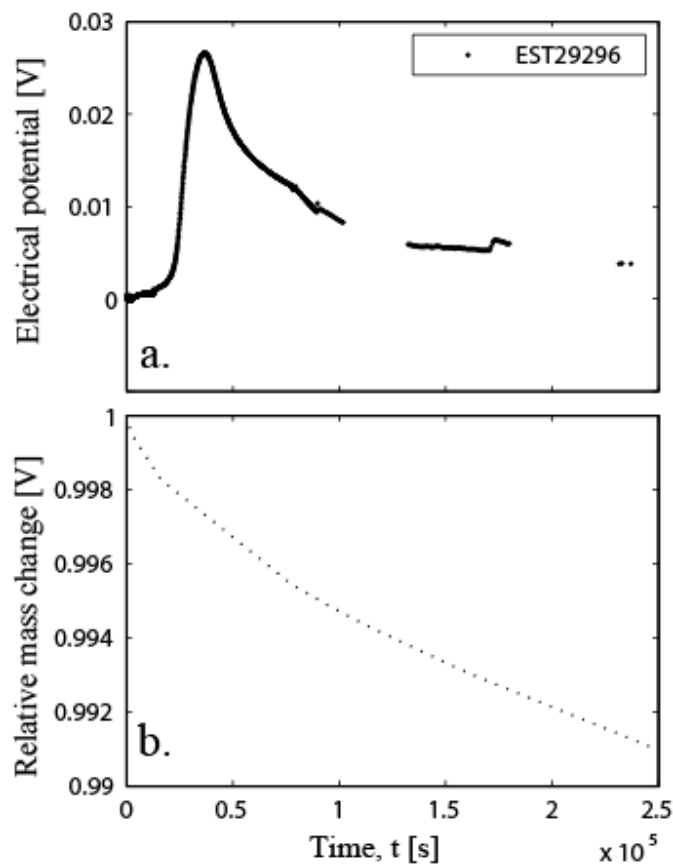
## 7 **4.2. Streaming Potential Experiment**

8

9 The streaming potential experiments were conducted on one sample following the  
10 procedure describe in Section 3.3. The hydraulic diffusion generates therefore a measurable  
11 transient and positive streaming potential signal with the amplitude reaching 25 mV in Figure 10.  
12 This observation is consistent with the basic theory described by Eq. (13). The polarity of the  
13 streaming potential signal is expected to be positive because the excess of charge contained in the  
14 pore water is positive and because the recording electrode is downstream and the reference

1 electrode is upstream at the bottom of the core sample. According to Eq. (13) the peak  
 2 corresponds to the maximum of the pore water velocity. From the equations presented in  
 3 Appendix B, it is possible to compute the coupling coefficient at initial condition ( $s_w = 0.73$ ) for  
 4 Sample #EST29296 using again the Simplex algorithm. We obtain  $C_i = -0.68 \text{ mV m}^{-1}$ . To see if  
 5 this value is meaningful, we need to compare with a model for the streaming potential coupling  
 6 coefficient.

7



8  
 9 **Figure 10.** Results of the streaming potential monitoring experiment. Sample #EST29296. **a.**  
 10 Self-potential versus time (the uncertainty on the measurement is 0.02 mV). **b.** Change in the  
 11 mass of the sample over time. The streaming potential response is sensitive to the flow of the  
 12 liquid water only while at very low relative humidity (20% here), the loss of water is driven both  
 13 by the diffusion of vapor and the flow of the liquid water (see Figure 4).

1 The electrokinetic properties of partially saturated porous media were modeled by *Linde*  
 2 *et al.* [2007] and *Revil et al.* [2007] using a volume-averaging approach. They derived the  
 3 following formula to compute the streaming potential coupling coefficient at a given saturation:

$$4 \quad C(s_w) \equiv - \left( \frac{\partial \phi}{\partial \bar{p}_c} \right)_{j=0, T, \bar{p}_n} = - \frac{k_w(s_w)}{\eta_w \sigma(s_w)} \left( \frac{\bar{Q}_V}{s_w} \right), \quad (29)$$

$$5 \quad C(s_w) = \frac{k_w^r}{\sigma_r} \left( \frac{1}{s_w} \right) C_{sat}, \quad (30)$$

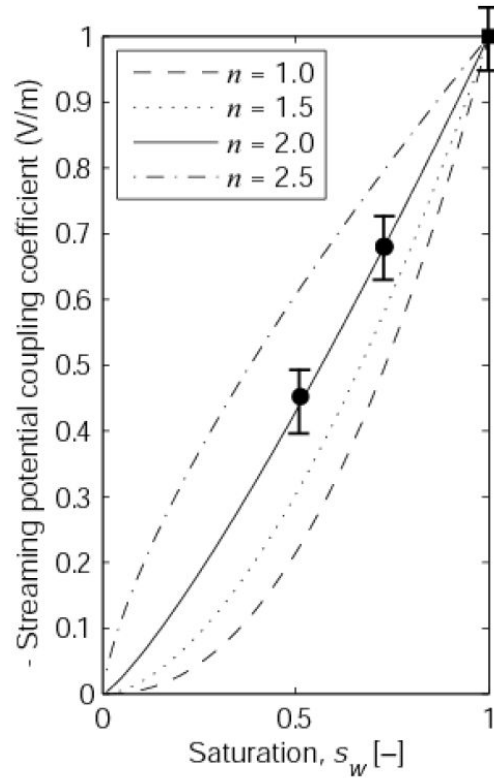
6 where  $C_{sat}$  is the value of the coupling coefficient at full saturation of the liquid water phase and  
 7  $\sigma_r$  is the relative electrical conductivity (the ratio of the conductivity at a given saturation  
 8 divided by the conductivity at full saturation). *Revil et al.* [2007] showed that Eqs. (29) and (30)  
 9 reproduce very well the experimental data of *Revil and Cerepi* [2004] for carbonate rocks. We  
 10 found above that the relative permeability of the water phase is given by  $k_w^r \approx s_w^\lambda$ . The relative  
 11 DC-electrical conductivity can be determined using Eq. (18) without the Stern layer contribution.  
 12 This yields  $\sigma_r \approx s_w^n$ . Then Eq (30) becomes:  $C(s_w) = s_w^{\lambda-n-1} C_{sat}$ . Figure 11 shows the simulation  
 13 of the relative coupling coefficient as a function of saturation and the influence of the two  
 14 exponents  $\lambda$  and  $n$ . Considering *Revil et al.* [2005] experimental data, the coupling coefficient of  
 15 the Callovo-Oxfordian clay-rock at saturation (Sample #EST29296) at the pore water  
 16 conductivity  $\bar{\sigma}_w = 0.708 \text{ S m}^{-1}$  (see below in Section 4.3) is equal to  $C_{sat} = -1.0 \text{ mV m}^{-1}$ . Figure  
 17 11 shows that our model agrees with these experimental data points with  $\lambda = 4.22$  and  $n = 2.0$ .

18

19

20

21



1  
 2 **Figure 11.** Streaming potential coupling coefficient versus saturation showing the influence of  
 3 the saturation index,  $n$  (with  $\lambda = 4.22$ ). The black dot represents the coupling coefficient from  
 4 sample EST29296 while the black square is the value reported by *Revil et al.* [2005] (at a pore  
 5 water conductivity  $\bar{\sigma}_w = 0.708 \text{ S m}^{-1}$  determined from the composition of the pore water at  
 6 saturation of the water phase, see Table 2).

7

### 8 **4.3. Electrical Conductivity Experiments**

9

10 We consider below the electrical conductivity obtained at 10 Hz for the following  
 11 samples: #EST28144, #EST29296, and #EST30749 (Figure 12). The conductivity of the pore  
 12 water is computed as (*Revil and Linde* [2006])

13

$$\bar{\sigma}_w = \sum_{i=1}^N |q_i| \beta_i \exp\left[-\frac{q_i \Phi_m}{k_b T}\right], \quad (31)$$

1 where  $\beta_i$  is the mobility of ion  $i$  (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ),  $q_i$  is the charge of species  $i$  (in C),  $k_b$  is the  
 2 Boltzmann constant ( $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  is the absolute temperature (in K), and  $\phi_m$  is the  
 3 mean (microscopic) electrostatic potential (in V) in the pore space of the clay-rock because of the  
 4 diffuse layer. The pore water chemistry in the pore space of the Callovo-Oxfordian clay-rock is  
 5 taken from the THERMOAR model (see Table 2 and *Gaucher et al.* [2006] and *Leroy et al.*  
 6 [2007]).

7

8 **Table 5:** Fitted parameters of the *Revil et al.* [2007] model from the measurements at 10 Hz.

Sample	$\phi$ [-]	$F$ [-]	$s_w^c$ [-]	$n$ [-]	$\phi_m$ [mV] <sup>1</sup>	$\sigma_s$ [S m <sup>-1</sup> ]
EST28144	0.176	80.7	0.21	1.44	-44.5	$1.33 \times 10^{-5}$
EST29296	0.163	80.0	0.14	1.99	-45.0	$0.99 \times 10^{-5}$
EST30749	0.181	38.0	0.24	1.50	-42.0	$3.25 \times 10^{-5}$

9 1. Value at saturation

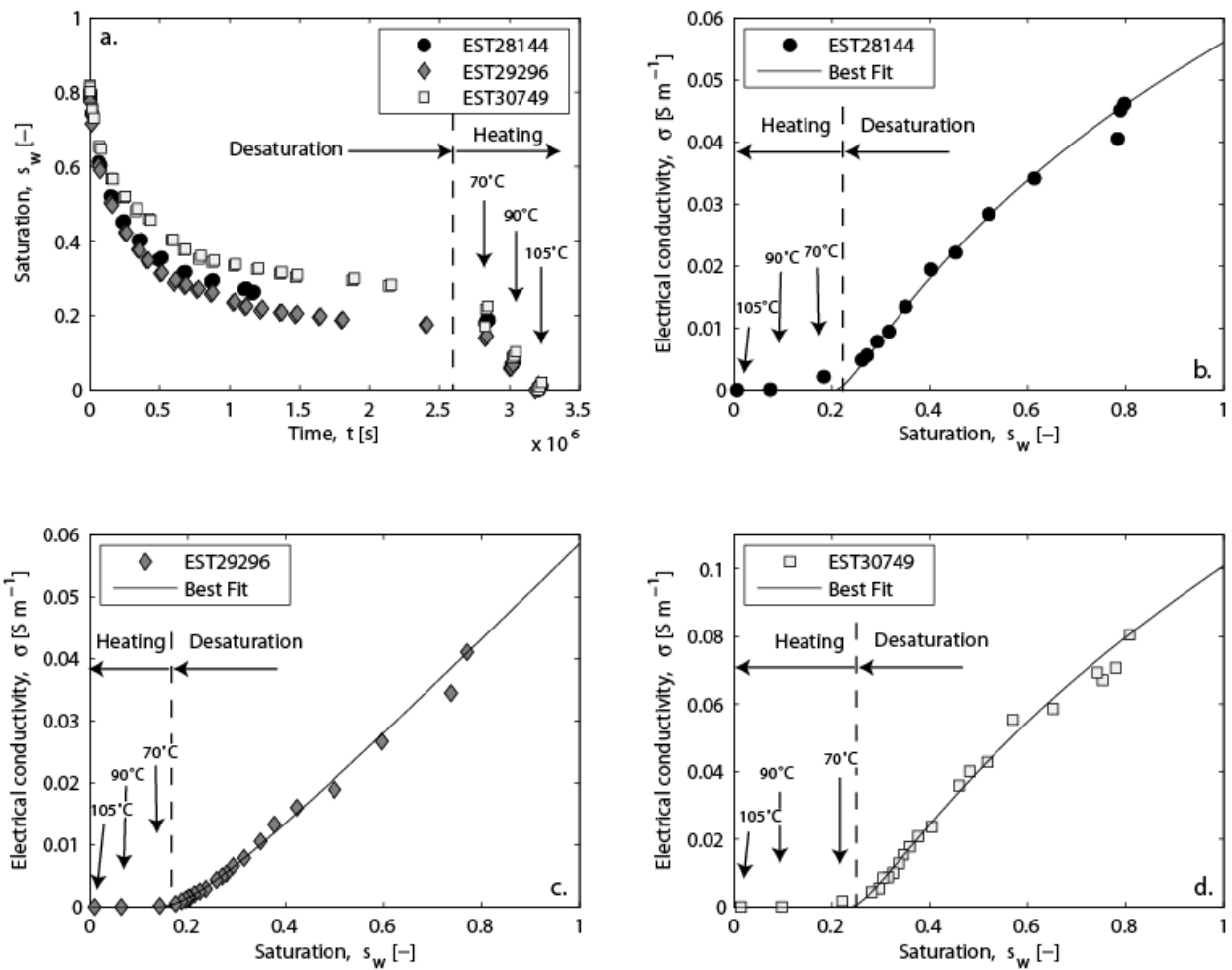
10

11 The conductivity data reported in Figure 12a were fitted with Eqs. (18) and (31) using the  
 12 Simplex algorithm. The fits are shown in Figure 12b to 12d. The optimized parameters for the  
 13 electrical conductivity measurements are reported in Table 5. We conclude that the electrical  
 14 conductivity data are well-described by Eq. (18). Indeed, the second Archie exponent,  $n = 2.0 \pm$   
 15  $0.5$ , is in agreement with an estimate obtained independently from thermal conductivity data in  
 16 unsaturated conditions (*Jougnot and Revil* [2010]). The values of the electrical potential in the  
 17 pore space  $\phi_m$  and the formation factors are in agreement with independent estimates determined  
 18 from the diffusion of ionic tracers for the same material (see *Jougnot et al.* [2009], their Figure  
 19 12). Therefore we can conclude that our previous model of electrical conductivity, initially  
 20 developed to determine the electrical conductivity at full saturation, can be used to determine the



1 effect of the saturation upon the magnitude of the electrical conductivity for the Callovo-  
 2 Oxfordian clay-rock as well.

3



4  
 5 **Figure 12.** Change in the electrical conductivity during drying for three samples. **a.** Saturation of  
 6 the water phase (calculated from measured mass and given porosities) versus time. **b. c. and d.**  
 7 Electrical conductivity versus saturation. The plain lines correspond to the best fit of the model  
 8 discussed in the main text.

9

10

11

## 1 **5. Permeability from Electrical Conductivity**

2  
3 In this section, we test the idea proposed recently by *Doussan and Ruy* [2009] to connect  
4 the electrical conductivity at a given saturation with the permeability at the same saturation. This  
5 may offer a non-intrusive way to determine the permeability in unsaturated conditions using time  
6 lapse electrical resistivity tomography. The semi-empirical relationship developed by *Doussan*  
7 *and Ruy* [2009] was successfully tested against laboratory and literature data only on relatively  
8 permeable soils. They showed that parameters of this relationship can be completely determined  
9 with accessible measurements of saturated permeability, electrical conductivity of the pore water,  
10 and clay content. In this section, we check if their relationship applies to the very low  
11 permeability clay-rocks investigated in the present work.

12 The relationship between the diameter  $d$  (in m) of the largest filled pore in contact with air  
13 at the matric potential  $\Psi$  and the matric potential (in m) is  $d \approx 29 \cdot 10^{-6} / |\Psi|$  at 20°C. Using our  
14 conductivity model and adapting the general idea of *Doussan and Ruy* [2009], the permeability is  
15 approximately given by,

$$16 \quad k(s_w) = \frac{As_e^n}{F[\Psi(s_w)]^2}, \text{ as } \frac{As_e^n}{F[\Psi(s_w)]^2} < k_{sat}, \quad (32)$$

$$17 \quad k(s_w) = k_{sat}, \text{ as } \frac{As_e^n}{F[\Psi(s_w)]^2} \geq k_{sat}, \quad (33)$$

18 where  $F / s_e^n$  represents the saturation dependence of electrical conductivity,  $F$  is the formation  
19 factor, and the parameter  $A$  (in  $\text{m}^4$ ) depends mainly on the permeability at saturation as discussed  
20 below.

21 In our model, the capillary pressure / saturation relationship can be obtained from Eq. (4):

$$\Psi(s_w) \approx \left[ \frac{a_{vv}(s_w - 1)}{s_w} \right]^{1/b_{vv}}. \quad (34)$$

Combining Eqs. (32) and (34), the permeability can be written as,

$$k(s_w) = \frac{A s_w^{n+2/b_{vv}}}{F a_{vv}^{2/b_{vv}} (s_w - 1)^{2/b_{vv}}} \text{ as } \frac{A s_w^{n+2/b_{vv}}}{F a_{vv}^{2/b_{vv}} (s_w - 1)^{2/b_{vv}}} < k_{sat} \quad (35)$$

$$k(s_w) = k_{sat}, \text{ as } \frac{A s_w^{n+2/b_{vv}}}{F a_{vv}^{2/b_{vv}} (s_w - 1)^{2/b_{vv}}} > k_{sat} \quad (36)$$

The term  $(s_w - 1)^{2/b_{vv}}$  is responsible for a divergence of this expression near saturation. At low saturations,  $s_w \ll 1$ , we can write,

$$k_w^r \approx s_w^{n+2/b_{vv}}, \quad (37)$$

$$k_{sat} = \frac{A}{F a_{vv}^{2/b_{vv}}}, \quad (38)$$

and therefore Eq. (38) provides a relationship between  $A$  and  $k_{sat}$ . Using the result found in

Section 4,  $k_w^r = s_w^\lambda$  with  $\lambda \approx 4.2 \pm 0.1$  and using the electrical conductivity data, we found

$\lambda \approx n + 2 / b_{vv}$ . Using  $n = 1.6 \pm 0.2$  (see Table 5) and  $b_{vv} = 0.6 \pm 0.2$  (see Section 4.1), we obtain

$\lambda \approx 4.8 \pm 0.8$  in fair agreement with the value given above ( $\lambda \approx 4.2$ ). In the presence of

microcracks, the value of  $n$  is lower than for an intact rock sample. For the Callovo-Oxfordian

formation, *Jougnot et al.* [2010] found that  $n = 1.44$  for a clay-rock sample with microcracks. In

this case, using  $\lambda \approx n + 2 / b_{vv}$  with the  $b_{vv} = 1.05$  (see Table 1), we obtain  $\lambda = 3.34$ . This

compares very well with the values found by *Pham* [2006]:  $\lambda = 3.5$ , which may imply that their

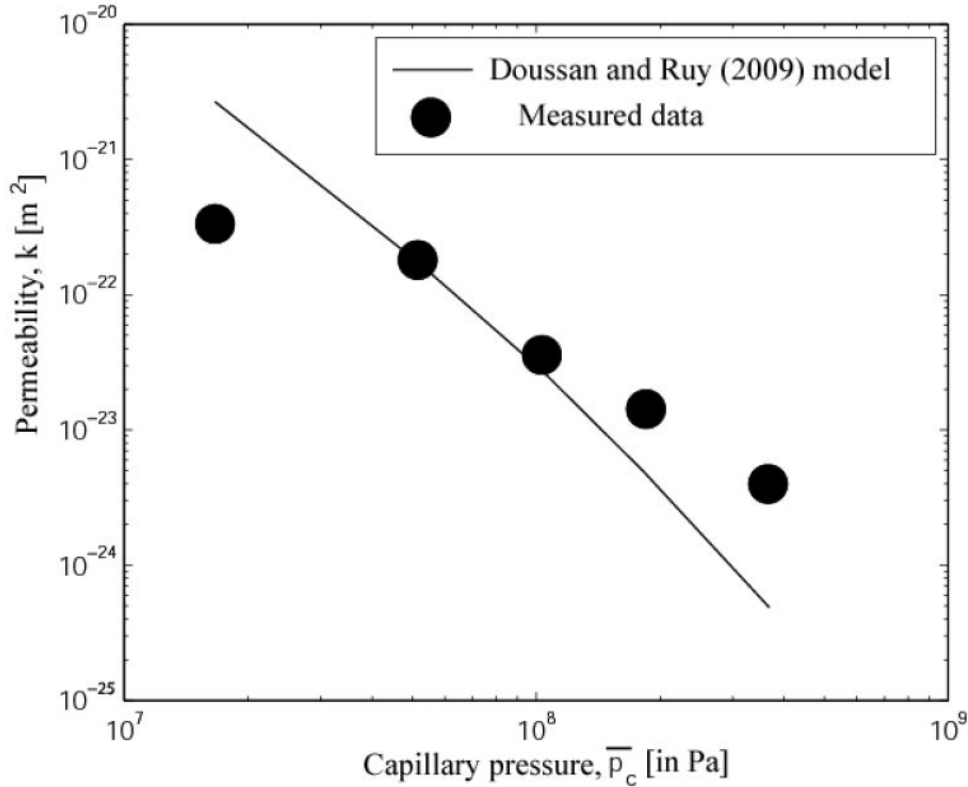
sample had microcracks.

1 Taking  $F = 60$  (see Table 5),  $a_{vv} = 228$  (see Figure 8), and  $k_{sat} = 1.75 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ , Eq. (38)  
 2 yields  $A = 2.4 \times 10^{-12} \text{ m}^4$ . In the model developed by *Doussan and Ruy* [2009], the following  
 3 expression of  $A$  is obtained by fitting data for various soil samples,

$$4 \quad A \approx 6.86 \cdot 10^{-4} \left( \frac{k_{sat} \rho_w g}{\eta_w} \right)^{0.645} . \quad (39)$$

5 Taking  $k = 1.75 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  (permeability at saturation) yields  $A = 0.9 \times 10^{-12} \text{ m}^4$  in fair agreement  
 6 with the estimate given above. A comparison between our data and the model of *Doussan and*  
 7 *Ruy* (2009) is shown in Figure 13. There is a fair comparison between the data and this model. In  
 8 other words, our data are consistent with the model of *Doussan and Ruy* [2009], and this extends  
 9 therefore its domain of validity to very low permeability materials. This is an important finding as  
 10 it means that time-lapse resistivity measurements may be used to assess the change in the relative  
 11 permeability of such very materials characterized by extremely low values of their permeability.

12



1  
2 **Figure 13.** Comparison between our experimental data and the *Doussan and Ruy* [2009] model.  
3 We consider  $F = 60^\circ$  (mean of the value of the formation factor for the three samples),  $n = 1.6$ ,  
4  $s_w^c = 0.1$ ,  $k_s = 1.75 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  (permeability at saturation), and  $A = 0.91 \times 10^{-12}$  (see Eq. (39)). The  
5 model corresponds to the prediction of Eq. (32).

6

## 7 **6. Concluding Statements**

8

9 Determining the saturated properties of very low permeability materials is already a  
10 challenging task but, determining their unsaturated properties has been barely performed in the  
11 literature with the exception of few recent works at high saturations. In the present paper, we  
12 have obtained the relative permeability and specific storage for a wide range of water saturations  
13 of very low permeability (sub nanoDarcy) clay-rocks. In addition, we have tested the possibility

1 to use the streaming potential method to monitor the flow of the liquid water phase during drying.  
2 The interesting property about the streaming potentials, in this context of unsaturated flow with  
3 potential transport of water as a vapor phase, is the fact that these electrical measurements are  
4 only sensitive to liquid water phase movement.

5 We also performed electrical conductivity experiments to see the impact of the saturation  
6 upon the electrical conductivity of the Callovo-Oxfordian clay-rock and how electrical  
7 conductivity can be use to determine relative permeability. We have shown that the dependence  
8 of the material properties with saturation can de determined from two exponents only: the first  
9 and second Archie exponents. Therefore the present model of the material properties needs only  
10 very few input information that can be obtained non-intrusively from two geophysical methods:  
11 the self-potential method and electrical resistivity tomography.

12  
13 **Acknowledgements.** We thank the French National Agency for Radioactive Waste Management  
14 (ANDRA) (S. Altmann and D. Coelho) for their support. The Ph.D thesis of Damien Jougnot is  
15 supported by ANDRA. We thank M. Batzle and A. Jardani for fruitful discussions and T. Young  
16 for his support at CSM. We thank the Associate Editor, Tetsu Tokunaga, and three anonymous  
17 referees for their constructive comments.

18

## 1 Appendix A. 1D approximation of the Hydromechanical Problem

2 In this Appendix, we solve the 1D hydromechanical flow problem corresponding to the  
 3 drying experiment described in the main text. Because the pressure of the non-wetting phase is  
 4 constant during the experiment, we will neglect the advective transport of the non-wetting phase  
 5 in the flux of the vapor phase (see below the boundary conditions). We also neglect the dispersion  
 6 term in Eq. (13). This yields,

$$7 \quad \rho_v \dot{\bar{\mathbf{w}}}_v = -\frac{\rho_v}{\bar{p}_v} D_m \nabla \bar{p}_v, \quad (\text{A1})$$

8 where  $D_m$  is the effective diffusion coefficient of the vapor phase through the porous material.

10 Water exists as a liquid and as a vapor phase. The mass conservation of the pore water is  
 11 therefore expressed as,

$$12 \quad \nabla \cdot (\rho_w \dot{\bar{\mathbf{w}}}_w + \rho_v \dot{\bar{\mathbf{w}}}_v) = -\frac{\partial}{\partial t} (m_w + m_v) + Q_s, \quad (\text{A2})$$

13 where  $m_w$  and  $m_v$  represent the mass of liquid water and vapor per unit volume of the porous  
 14 material and  $Q_s$  corresponds to a source or sink term (mass per unit volume per unit time). The  
 15 source or sink terms will be transferred as a boundary condition at the upper boundary of the  
 16 sample (see below and *Homand et al.* [2004]). Neglecting the electroosmotic coupling term for  
 17 the flux of the liquid water phase, we have,

$$19 \quad \rho_w \dot{\bar{\mathbf{w}}}_w = -\frac{\rho_w k_w^r k}{\eta_w} \nabla \bar{p}_w. \quad (\text{A3})$$

20 Considering the the pressure of the non-wetting phase is constant, we have (Coussy, 2004),

$$22 \quad \frac{dm_w}{\rho_w} = \alpha_w d\varepsilon + N_{ww} d\bar{p}_w, \quad (\text{A4})$$

$$1 \quad N_{ww} = \frac{\phi s_w}{K_w} - \phi \frac{\partial s_w}{\partial p_c} + N s_w^2, \quad (\text{A5})$$

2 where  $\alpha$  is the classical Biot coefficient and  $N$  is a stiffness coefficient. Using a linearization of  
3 the capillary pressure curve, we have (Homand *et al.* [2004]),

$$4 \quad \frac{\delta m_w}{\rho_w} = \alpha s_w^i d\varepsilon + \left[ \phi \left( \frac{s_w^i}{K_w} - \frac{\partial s_w}{\partial p_c} \Big|_i \right) + N s_w^{i^2} \right] \delta \bar{p}_w. \quad (\text{A6})$$

5 The subscript  $i$  means that the property is evaluated at the initial condition of the increment in the  
6 change of fluid pressure. In addition, for the 1D consolidation problem, the change in the bulk  
7 deformation  $\varepsilon$  (Homand *et al.* [2004]),

$$8 \quad \delta \varepsilon = \frac{\alpha s_w^i}{\lambda_i + 2G} \delta \bar{p}_w, \quad (\text{A7})$$

9 where  $\lambda_i$  and  $G$  are the Lamé coefficients,  $G$  is the shear modulus of the material, and  $\lambda_i$  is  
10 evaluated at the initial condition of the increment in the change of fluid pressure. Consequently, a  
11 small change in the liquid water mass is related to a small change of the effective liquid water  
12 pressure by,

$$13 \quad \frac{\delta m_w}{\rho_w} = \eta_i \delta \bar{p}_w, \quad (\text{A8})$$

$$14 \quad \eta_i = \left( \frac{\alpha^2}{\lambda_i + 2G} + N \right) (s_w^i)^2 + \phi_i \left[ \frac{s_w^i}{K_w} - \left( \frac{\partial s_w}{\partial p_c} \right)_i \right], \quad (\text{A9})$$

15 where  $\eta_i$  is the specific storage coefficient. Inserting Eq. (A8) into (A3), we obtain,

$$16 \quad \rho_w \dot{\bar{\mathbf{w}}}_w = - \frac{k_w^r k}{\eta_w \eta} \nabla m_w, \quad (\text{A10})$$

$$17 \quad \rho_v \dot{\bar{\mathbf{w}}}_v = - \frac{1}{\bar{p}_v \eta} \left( \frac{\rho_v}{\rho_w} \right)^2 D_m \nabla m_w, \quad (\text{A11})$$

18 where we have used the following relationship,



$$\nabla \bar{p}_v = \frac{\rho_v}{\rho_w} \nabla \bar{p}_w, \quad (\text{A12})$$

1  
2  
3 determined from the law for perfect gases. Inserting (A10) and (A11) into (A2) and neglecting  
4  $\partial m_v / \partial t$  with respect to  $\partial m_w / \partial t$ , we obtain the following linearized diffusion equation for the  
5 mass of the pore water for each humidity step,

$$\nabla^2 m_w - \frac{1}{D_e^i} \frac{\partial m_w}{\partial t} = 0, \quad (\text{A13})$$

$$D_e^i = \frac{1}{\eta} \left[ \frac{k_w^r k}{\eta_w} + \frac{1}{\bar{p}_v} \left( \frac{\rho_v}{\rho_w} \right)^2 D_m \right], \quad (\text{A14})$$

8  
9 where  $D_e^i$  is the linearized diffusion coefficient (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). This diffusion coefficient can be  
10 written in terms of two contributions:

$$D_e^i = D_v^i + D_w^i, \quad (\text{A15})$$

$$D_w^i = \frac{1}{\eta} \frac{k_w^r k}{\eta_w}, \quad (\text{A16})$$

$$D_v^i = \frac{1}{\eta} \frac{1}{\bar{p}_v} \left( \frac{\rho_v}{\rho_w} \right)^2 D_m. \quad (\text{A17})$$

14  
15 The contribution  $D_v^i$  is related to the hydraulic diffusion for the vapor phase and the contribution  
16  $D_w^i$  is related to the hydraulic diffusion of the liquid water. We can evaluate for which conditions  
17 the diffusion of the vapor phase can be neglected. We define the ratio of the two diffusion  
18 coefficient as,

$$\chi \equiv \frac{D_v^i}{D_w^i} = \frac{\eta_w}{\bar{p}_v k_w^r k} \left( \frac{\rho_v}{\rho_w} \right)^2 D_m. \quad (\text{A18})$$

21 Using  $\rho_v = \bar{p}_v M_v / RT$  with  $M_v = 1.8 \times 10^{-2} \text{ kg Mol}^{-1}$ ,  $\bar{p}_v = 0.02 \bar{p}_{atm} = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,  $\eta_w = 10^{-3} \text{ Pa s}$ ,  
22  $D_v = 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\rho_w = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ , and the permeability power law model developed in the

1 main text, we find that the critical relative humidity at which the  $\chi = 1$  is 30% (see Figure 4). For  
 2 relative humidity that are smaller than this value, the measured permeability is an apparent  
 3 permeability defined by,

$$4 \quad k_a = k_w^r k + \frac{\eta_w}{\bar{p}_v} \left( \frac{\rho_v}{\rho_w} \right)^2 D_m. \quad (\text{A19})$$

5  
 6 Note that the value of the critical relative humidity appears to be sensitive to the assumed form of  
 7 relative permeability (see the power law function mentioned in the main text).

8 By integrating the volumetric liquid mass content over the volume of the sample, we  
 9 obtain the total liquid mass variation,

$$10 \quad \Delta M_w(t) = 2\pi R^2 \int_0^L (m_w(z,t) - m_w^i) dz. \quad (\text{A20})$$

11 We note  $\partial\Omega_u$ ,  $\partial\Omega_s$ , and  $\partial\Omega_b$  the upper, side, and bottom boundaries of a cylindrical core sample  
 12 vertically oriented (with axial coordinate  $z$ ). We note  $R$  and  $L$  the radius and the length of the  
 13 sample. The boundary conditions for our problem are:

$$14 \quad \hat{\mathbf{n}} \cdot \dot{\bar{\mathbf{w}}}_w = 0, \text{ on } \partial\Omega_s \text{ and } \partial\Omega_b, \quad (\text{A21})$$

$$15 \quad \bar{p}_c(z, t = t_i) = -\frac{\rho_w RT}{M_v^i} \ln h_r^i, \quad (\text{A22})$$

$$16 \quad \bar{p}_n(z, t = t_i) = p_{atm}, \quad (\text{A23})$$

$$17 \quad \bar{p}_v(z, t = t_i) = \bar{p}_v^{sat} h_r^i, \quad (\text{A24})$$

$$18 \quad \bar{p}_c(z = L, t = t_i^+) = -\frac{\rho_w RT}{M_v^i} \ln h_r^{imp}, \quad (\text{A25})$$

$$19 \quad \bar{p}_n(z = L, t = t_i^+) = p_{atm}, \quad (\text{A26})$$

$$\bar{p}_v(z, t = t_i) = \bar{p}_v^{sat} h_r^{imp}, \quad (\text{A27})$$

$$\sigma_n(t) = -p_{atm}, \text{ on } \partial\Omega_u, \partial\Omega_s, \text{ and } \partial\Omega_b, \quad (\text{A28})$$

where  $\hat{\mathbf{n}}$  is the outward unit vector to the surface of the sample,  $z = 0$  corresponds to the bottom of the sample,  $z = L$  to the top boundary,  $h_r^{imp}$  is the imposed humidity,  $t_i$  corresponds to the time at which the saline solution is changed and therefore a new relative humidity  $h_r^{imp}$  is imposed at the top boundary of the sample. The solution for the uniaxial problem described in the main text is given by using the solution of the diffusion equation found in Crank [1975] (see Homand *et al.* [2004]). This yields,

$$\frac{\Delta M_w(t)}{M_i} \approx -\frac{\rho_w \Omega}{M_i} (\bar{p}_c^{imp} - \bar{p}_c^i) \eta_i \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2 (2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D_e (2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t\right) \right], \quad (\text{A29})$$

where  $\Omega$  is the volume of the sample and  $L$  is the length of the sample and where we have used the following relationship derived from Eq. (A8) assuming  $d\bar{p}_c = d\bar{p}_n - d\bar{p}_w \approx -d\bar{p}_w$ :

$$\Delta m_w \approx -\rho_w \eta_i \Omega (\bar{p}_c^{imp} - \bar{p}_c^i). \quad (\text{A30})$$

13

## 14 Appendix B. Resolution of the Streaming Potential Problem

15 For one-dimensional flow in a homogeneous core sample, the electrical streaming  
16 potential is given by,

$$\delta\varphi(z, t) \approx -C [\bar{p}_c(z, t) - \bar{p}_c^i], \quad (\text{B1})$$

18

19 where  $C$  is the streaming potential coupling coefficient expressing the sensitivity of the electrical  
20 field to the gradient of the pore fluid pressure. Using the expression for the capillary pressure as a  
21 function of time, we obtain,

$$1 \quad \delta\varphi(z, t) \approx -C(\bar{p}_c^{imp} - \bar{p}_c^i) \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} Y_n(z, t) \right], \quad (B2)$$

2 where the function  $Y_n(z, t)$  is defined by,

$$3 \quad Y_n(z, t) = \frac{4(-1)^{n+1}}{(2n+1)\pi} \cos(\omega_n z) \exp(-\eta_i \omega_n^2 t), \quad (B3)$$

$$4 \quad \omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{L}. \quad (B4)$$

5 Eq. (B2) provides a simple analytical equation to determine the coupling coefficient from the  
6 amplitude of the self-potential anomaly.

## 1 **References**

- 2 Archie, G.E. (1942), The electrical resistivity as an aid in determining some reservoir  
3 characteristics, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers,  
4 146, 54–62.
- 5 Brooks R.H., and A.T. Corey (1964), Hydraulic Properties of Porous Media, Hydrol. Pap. 3,  
6 Colorado State University.
- 7 Caceci M., and W. P. Cacheris (1984) Fitting curves to data. The simplex algorithm is the  
8 answer, Byte 9, 340–362.
- 9 Cosenza, P., A. Ghorbani, N. Florsch, and A. Revil (2007), Effects of drying on the low-  
10 frequency electrical properties of Tournemire argillites, Pure Appl. Geophys., 164, 2043- 2066,  
11 doi:10.1007/s00024-007-0253-0.
- 12 Coussy, O. (2004), Poromechanics, John Wiley & Sons, 450 pp.
- 13 Crank, J. (1975), The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford.
- 14 Crespy A., A. Revil, N. Linde, S. Byrdina, A. Jardani, A. Bolève, and P. Henry (2008), Detection  
15 and localization of hydromechanical disturbances in a sandbox using the self-potential method,  
16 Journal of Geophysical Research, 113, B01205, doi: 10.1029/2007JB005042.
- 17 Croisé J., L. Schlickenrieder, P. Marschall, J. Boisson, P. Vogel, and S. Yamamoto (2004),  
18 Hydrogeological investigations in a low permeability claystone formation: the Mont Terri  
19 Rock Laboratory, Physics and Chemistry of the Earth, 29, 3–15.
- 20 de la Cruz, V., P. N. Sahay, and T. J. T. Spanos (1993), Thermodynamics of porous media,  
21 Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical Physical and Engineering  
22 Sciences, 443, 247-255.

- 1 de Vries, D. A., and A. J. Kruger (1966), On the value of the diffusion coefficient of water in air,  
2 Proc. Colloque international du CNRS, 160, 61-72.
- 3 de Vries, D. (1987), The theory of heat and moisture transfer in porous media revisited, Int. J.  
4 Heat Mass Transfer, 30(7), 1343–1350.
- 5 Doussan, C., and S. Ruy (2009), Prediction of unsaturated soil hydraulic conductivity with  
6 electrical conductivity, Water Resour. Res., 45, W10408, doi:10.1029/2008WR007309.
- 7 Escoffier S., F. Homand, A. Giraud, N. Hoteit, and K. Su (2005), Under stress permeability  
8 determination of the Meuse/Haute-Marne mudstone, Engineering Geology 81 (3), 329–340.
- 9 Escoffier S., and A. Koriche (2005), Permeability determination of a deep argillite in saturated  
10 and partially saturated conditions, Int. J. Heat Mass Transfer, 48, 1587–1598.
- 11 Gasc-Barbier, M. (2002), Etude des mécanismes de déformation de roches argileuses profondes:  
12 Apport de la microstructure et des analyses pétrophysiques, Ph-D Thesis (in french), Université  
13 Paris VI. France.
- 14 Gaucher, E., P. Blanc, F. Barot, G. Braibant, S. Buschaert, C. Crouzet, A. Gautier, J.P. Girard, E.  
15 Jacquot, A. Lassin, G. Negrel, C. Tournassat, A. Vinsot, and S. Altmann (2006), Modeling the  
16 pore water chemistry of the Callovo-Oxfordian formation at a regional scale, C. R.  
17 Géosciences, 338 (12–13), 917–930.
- 18 Gaucher E., C. Robelin, J. M. Matray, G. Negrel, Y. Gros, J. F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A.  
19 Cassabagnere, and A. Bouchet (2004), ANDRA underground research laboratory:  
20 interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian  
21 Formation by investigative drilling, Phys. Chem. Earth, 29, 55–77.
- 22 Gautschi A., (2001), Hydrogeology of a fractured shale Opalinus clay: implications for deep  
23 geological disposal of radioactive wastes, Hydrogeology Journal, 9, 97–107.

- 1 Gawin, D., Baggio, P., Schrefler, B. A. (1995), Coupled heat, water and gas flow in deformable  
2 porous media, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 20, 969-987.
- 3 Giraud A., R. Giot, and F. Homand (2008), Poromechanical Modelling and Inverse Approach of  
4 Drying Tests on Weakly Permeable Porous Rocks, *Transp. Porous Med.*, doi: 10.1007/s11242-  
5 008-9229-5.
- 6 Giraud A., R. Giot, F. Homand, and A. Koriche (2006), Permeability identification of a weakly  
7 permeable partially saturated porous rock, *Transp. Porous Media*, 69(2), 259–280.
- 8 Gonçalvès J., P. Rousseau-Gueutin, and A. Revil (2007), Introducing interacting diffuse layers in  
9 TLM calculations: a reappraisal of the influence of the pore size on the swelling pressure and  
10 the osmotic efficiency of compacted bentonites, *Journal of Colloid and Interface Science*,  
11 316(1), 92-99.
- 12 Homand F., A. Giraud, S. Escoffier, A. Koriche, and D. Hoxha (2004), Permeability  
13 determination of a deep argillite in saturated and partially saturated conditions, *International  
14 Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 3517–3531.
- 15 Jardani A., A. Revil, W. Barrash, A. Crespy, E. Rizzo, S. Straface M. Cardiff, B. Malama, C.  
16 Miller, and T. Johnson (2009), Reconstruction of the water table from self potential data: A  
17 Bayesian approach, *Ground Water*, 47(2), 213-227.
- 18 Jougnot D., A. Revil, and P. Leroy (2009), Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian  
19 clay-rock using the Donnan equilibrium model and the electrical formation factor, *Geochimica  
20 et Cosmochimica Acta*, 73, 2712–2726.
- 21 Jougnot D., A. Ghorbani, A. Revil, P. Leroy, and P. Cosenza (2010), Spectral Induced  
22 Polarization of partially saturated clay-rocks: A mechanistic approach, *Geophysical Journal  
23 International*, 180(1), 210-224, doi: 10.1111/j.1365-246X.2009.04426.x.

- 1 Jougnot, D., and A. Revil (2010), Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks, *Hydrol. Earth*  
2 *Syst. Sci.*, 14, 91-98.
- 3 Leroy P., A. Revil, S. Altmann, and C. Tournassat (2007), Modeling the composition of the pore  
4 water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France), *Geochim. Cosmochim.*  
5 *Acta*, 71(5), 1087–1097. doi:[10.1016/j.gca.2006.11.009](https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.009).
- 6 Leroy P., A. Revil, A. Kemna, P. Cosenza, and A. Gorbanı (2008), Spectral induced polarization  
7 of water-saturated packs of glass beads, *Journal of Colloid and Interface Science*, 321 (1), 103-  
8 117.
- 9 Leroy, P., and A. Revil (2009), A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay  
10 materials, *Journal of Geophysical Research*, 114, B10202, doi:[10.1029/2008JB006114](https://doi.org/10.1029/2008JB006114).
- 11 Likos W. J., and N. Lu (2001), Automated Measurement of Total Suction Characteristics in High-  
12 Suction Range: Application to Assessment of Swelling Potential, *Transportation Research*  
13 *Record*, 1755, 119-128 doi: [10.3141/1755-13](https://doi.org/10.3141/1755-13).
- 14 Likos W. J., and N. Lu (2003), Automated humidity system for measuring total suction  
15 characteristics of clay, *Geotech. Test. J.*, 26:179–190.
- 16 Linde, N., D. Jougnot, A. Revil, S.K. Matthäi, T. Arora, D. Renard, and C. Doussan (2007),  
17 Streaming current generation in two-phase flow conditions, *Geophysical Research Letters*,  
18 34(3), L03306, doi: [10.1029/2006GL028878](https://doi.org/10.1029/2006GL028878).
- 19 Lo W.-C., G. Sposito, and E. Majer (2002), Immiscible two-phase fluid flows in deformable  
20 porous media, *Advances in Water Resources* 25 (2002) 1105–1117.
- 21 Malama, B., A. Revil, and K.L. Kulhman (2009), A semi-analytical solution for transient  
22 streaming potentials associated with confined aquifer pumping tests, *Geophysical Journal*  
23 *International*, 176, 1007-1016, doi: [10.1111/j.1365-246X.2008.04014.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2008.04014.x).



- 1 Olivella, S., and A. Gens (2000), Vapour Transport in Low Permeability Unsaturated Soils with  
2 Capillary Effects, *Transp. Porous Media*, 40, 219–241.
- 3 Olchitzky E. (2002), Couplage hydromécanique et perméabilité d'une argile gonflante non  
4 saturée sous sollicitations hydriques et thermiques courbe de sorption et perméabilité à l'eau,  
5 PhD Thesis (in French), ENPC, Paris, France, 2002.
- 6 Pham, Q.T. (2006), Effets de la désaturation et de la resaturation sur l'argilite dans les ouvrages  
7 souterrains, PhD Thesis (in French), EP/X, Paris, France.
- 8 Pham Q.T., F. Vales, L. Malinsky, D. Nguyen Minh, and H. Gharbi (2007), Effects of  
9 desaturation–resaturation on mudstone, *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 646–655.
- 10 Revil, A., and P.A. Pezard (1998), Streaming potential anomaly along faults in geothermal areas,  
11 *Geophysical Research Letters*, 25(16), 3197-3200.
- 12 Revil, A., L.M. Cathles, J. Shosa, P.A. Pezard, and F.D. de Larouziere (1998), Capillary sealing  
13 in sedimentary basins: a clear field example, *Geophysical Research Letters*, 25(3), 389-392.
- 14 Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L.M., and P. Manhardt (1999), Streaming potential in porous  
15 media. 2. Theory and application to geothermal systems, *Journal of Geophysical Research*,  
16 104(B9), 20,033-20,048.
- 17 Revil, A., D. Hermitte, E. Spangenberg, and J. J. Cochémé (2002), Electrical properties of  
18 zeolitized volcanoclastic materials, *Journal of Geophysical Research*, 107(B8), 2168,  
19 10.1029/2001JB000599.
- 20 Revil, A., V. Naudet, J. Nouzaret, and M. Pessel (2003), Principles of electrography applied to  
21 self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications, *Water Resources*  
22 *Research*, 39(5), 1114, doi: 10.1029/2001WR000916,.

- 1 Revil, A., and A. Cerepi (2004), Streaming potential in two-phase flow condition, *Geophysical*  
2 *Research Letters*, 31(11), L11605, doi:1029/2004GL020140.
- 3 Revil, A., P. Leroy, and K. Titov (2005), Characterization of transport properties of argillaceous  
4 sediments. Application to the Callovo-Oxfordian Argillite, *Journal of Geophysical Research*,  
5 110, B06202, doi: 10.1029/2004JB003442.
- 6 Revil A., N. Linde, A. Cerepi, D. Jougnot, S. Matthäi, and S. Finsterle (2007), Electrokinetic  
7 coupling in unsaturated porous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313(1), 315-  
8 327, 10.1016/j.jcis.2007.03.037.
- 9 Revil, A. (2007), Thermodynamics of transport of ions and water in charged and deformable  
10 porous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1), 254-264.
- 11 Revil A., C. Gevaudan, N. Lu, and A. Mainault (2008), Hysteresis of the self-potential response  
12 associated with harmonic pumping tests, *Geophysical Research Letters*, 35, L16402,  
13 doi:10.1029/2008GL035025.
- 14 Sposito G. (1981), *The Thermodynamics of Soil Solutions*, Oxford Clarendon Press, London.
- 15 Vachaud G., D. Khanji, and M. Vauclin (1979), Experimental and numerical study of a transient  
16 two-dimensional unsaturated-saturated water table recharge problem, *Water Resour. Res.*, 15  
17 (5) 1089–1101.
- 18 Vales F., D. Nguyen Minh, H. Gharbi, and A. Rejeb (2004), Experimental study of the influence  
19 of the degree of saturation on physical and mechanical properties in Tournemire shale  
20 (France), *Appl. Clay Sci.*, 26, 197–207.
- 21 Whitaker S. (1973), Transport equations for multiphase system, *Chem. Eng. Sci.*, 28(1), 139–  
22 147.

1 Zimmermann, E., A. Kemna, J. Berwix, W. Glaas, H. M. Münch, and J. A. Huisman (2008), A  
2 high-accuracy impedance spectrometer for measuring sediments with low polarizability, *Meas.*  
3 *Sci. Technol.*, 19, doi:10.1088/0957-0233/19/10/105603.  
4

### **5.5.3. Conclusion de l'article et perspectives**

Le coefficient de couplage calculé d'après ce modèle qui le définit comme une fonction de la perméabilité, de la conductivité électrique et de la densité de contre-ions, est en bon accord avec les mesures que nous avons menées indépendamment sur échantillons d'argilites du COx. Le modèle semble donc avoir été validé expérimentalement, même s'il faudrait effectuer plus de mesures de coefficients de couplage et ce dans des conditions mieux contrôlées. Cette première approche de l'utilisation de la polarisation spontanée pour caractériser les phénomènes de désaturation de l'argilite est néanmoins très encourageante.

La détermination de la perméabilité du milieu en fonction de la saturation a montré, pour la partie désaturation, une tendance en fonction puissance, comme proposé par Pham (2006). Comme prévu par la théorie de Giraud et al. (2007), les paramètres de la courbe de sorption d'eau permettent de déterminer relativement bien l'équivalent du coefficient de stockage spécifique en milieu partiellement saturé.

## 5.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu le principe de l'électrofiltration et nous avons proposé une approche alternative à l'approche classique d'Helmholtz-Smoluchowski en milieu partiellement saturé. Le modèle qui en résulte a été validé sur deux matériaux différents : un sable non consolidé et des échantillons de dolomites. Cette approche se base sur la détermination du coefficient de couplage électrocinétique comme une fonction de la perméabilité, de la conductivité électrique, ainsi que de la densité d'excès de charges dans le milieu.

En nous basant sur une approche poromécanique des transferts hydriques qui a fait ses preuves sur les argilites du COx, nous avons ensuite développé un modèle de transport couplé électro-hydromécanique. Nous avons ensuite confronté ce modèle à des données expérimentales que nous avons acquises, et nous avons pu déterminer que le suivi de la désaturation d'un échantillon du COx par mesures d'électrofiltration était une voie encourageante et prometteuse. Néanmoins, plus d'expérimentations et de validations sont nécessaires afin de l'appliquer aux galeries du laboratoire souterrain de Bure.

La dernière remarque concerne l'interopérabilité des paramètres que nous utilisons, et qui semblent être encore une fois confirmée par une propriété distincte de celles utilisées dans les chapitres précédents. En effet, les paramètres inversés à partir du modèle de conductivité électrique nous conduisent à une valeur de l'indice de saturation similaire à celle des chapitres III et IV ( $n = 2$ ).

Le chapitre suivant traitera des transferts thermiques en milieu poreux partiellement saturés à travers le paramètre de conductivité thermique. Nous proposerons de déterminer cette conductivité à l'aide d'un nouveau modèle utilisant une approche pétrophysique et reprenant l'idée de l'interopérabilité des paramètres utilisés jusque là.

# Chapitre VI : La conductivité thermique des argilites du COx partiellement saturées

## 6.1. Introduction

La conductivité thermique est un paramètre important à définir dans les argilites du COx dans le cadre du stockage des HAVL. En effet, comme nous l'avons déjà expliqué dans le premier chapitre de ce mémoire de thèse, les déchets radioactifs vont générer une augmentation de la température, qui se limitera à un maximum de 90°C dans les alvéoles de stockage des déchets de type C et de 60°C dans celles des déchets de type B (ANDRA, 2005c). La connaissance de la conductivité thermique de la formation permet de quantifier les transferts thermiques, essentiellement par conduction, et d'optimiser l'agencement des déchets dans les alvéoles. Néanmoins, la désaturation partielle de la roche autour des alvéoles HA va perturber les transferts thermiques. L'ANDRA a d'ailleurs d'ores et déjà procédé à des études expérimentales visant à déterminer la conductivité thermique sur des échantillons non saturés.

Ce chapitre propose tout d'abord un bref état de l'art de la conductivité thermique en milieux non saturés, les approches classiques et les bases d'une approche pétrophysique que nous utiliserons dans la seconde partie. Dans cette seconde partie, nous présenterons l'article Jougnot et Revil (2010) qui compare le résultat de cette approche à des mesures de conductivité thermique sur des échantillons d'argilites à différentes saturations.

## **6.2. Etat de l'art de la conductivité thermique en milieu poreux partiellement saturé**

### **6.2.1. Définitions des équations constitutives**

Les transferts thermiques peuvent se faire de deux manières, par convection et par conduction. Dans les milieux poreux, et a fortiori si les mouvements de fluides sont négligeables à cause d'une perméabilité faible, c'est la conduction qui est le phénomène de transfert prépondérant. La loi définissant la conduction thermique a été découverte par Fourier en 1822, elle est très semblable à la loi de Fick pour la diffusion. La loi de Fourier qui permet de déterminer le flux thermique,  $\mathbf{Q}$  (en  $\text{W m}^{-2}$ ), se définit comme suit :

$$\mathbf{Q} = -\lambda \nabla T, \quad (6.1)$$

avec  $\lambda$ , la conductivité thermique (en  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) et  $T$ , la température (en K).

Etant donné que nous nous intéressons à un milieu poreux très peu perméable, nous avons mis de côté les termes convectifs des équations de transferts thermiques. Ce chapitre étudie l'effet de la saturation partielle sur la conductivité thermique dans les milieux poreux.

### **6.2.2. Modèles de détermination classiques**

Comme pour beaucoup de propriétés physiques, il existe plusieurs approches pour la détermination de la conductivité thermique dans les milieux poreux partiellement saturés. On parlera d'abord des modèles phénoménologiques basés sur des mesures, puis des modèles issus des lois de mélange, et enfin, nous évoquerons les méthodes numériques trouvées dans la littérature.

#### **6.2.2.1 Modèles empiriques :**

Il existe plusieurs modèles phénoménologiques visant à déterminer la conductivité thermique en fonction de la saturation,  $\lambda = f(s_w)$ , à partir des valeurs des conductivités thermiques du milieu poreux en conditions extrêmes : saturé en air,  $\lambda^{\text{sec}}$ , et saturé en eau  $\lambda^{\text{sat}}$ . Ainsi, Johansen (1975) propose le modèle suivant :

$$\lambda = \lambda^{\text{sec}} + (\lambda^{\text{sat}} - \lambda^{\text{sec}}) \mathbf{K}_e, \quad (6.2)$$

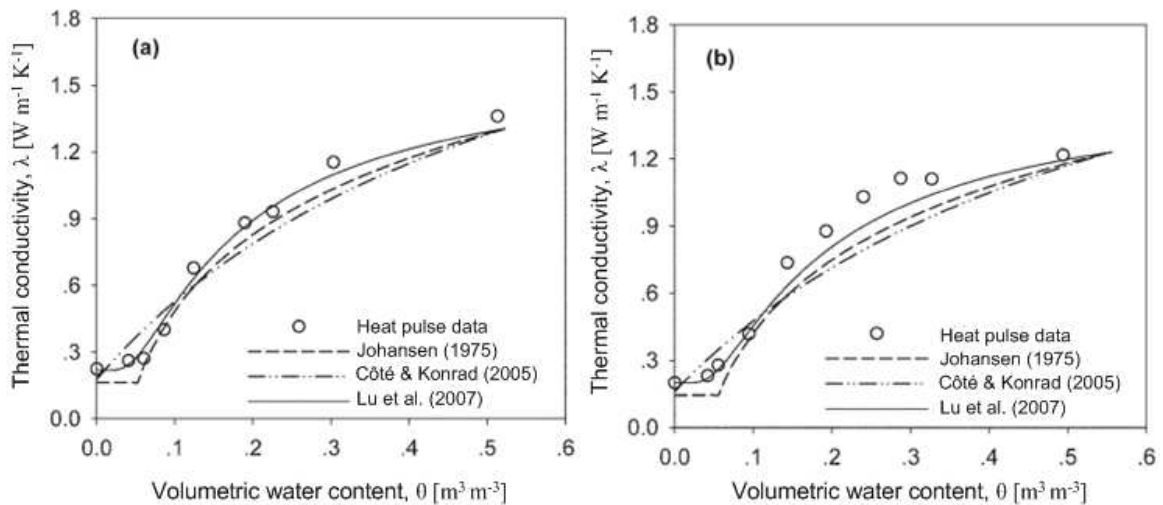
où  $Ke = 1 + \log(s_w)$  pour  $s_w > 0,1$ , est le nombre de Kersten. Farouki (1986) considère cette approche comme la plus adaptée aux sols fins pour des saturations  $s_w > 0,20$ . Somerton (1992) reprend ce modèle en utilisant  $Ke = \sqrt{s_w}$ . Côté et Konrad (2005) proposent une autre définition du nombre de Kersten :

$$Ke = \frac{\alpha_{CK} s_w}{1 + (\alpha_{CK} - 1) s_w}, \quad (6.3)$$

où  $\alpha_{CK}$  est un paramètre d'ajustement. Puis, Lu et al. (2007) proposent une nouvelle définition de Ke telle que :

$$Ke = \exp\left(\alpha_L \left[1 - s_w^{(\alpha_L - 1,33)}\right]\right), \quad (6.4)$$

avec  $\alpha_L$ , un paramètre d'ajustement. Lu et al. (2007) comparent trois de ces modèles pour différents types de sols (argileux et limono-argileux) (Fig. 6-1). On notera la forme caractéristique du modèle phénoménologique proposé par Lu et al. (2007) qui semble le plus à même de reproduire les données expérimentales.



**Figure 6-1 : Comparaison des modèles phénoménologiques de Johansen (1975), Côté et Konrad (2005) et Lu et al. (2007) avec des données expérimentales de conductivité thermique en fonction de la teneur en eau : (a) pour un sol argileux et (b) pour un sol limono-argileux (Lu et al., 2007).**

A partir de mesures réalisées sur des échantillons d'argilites du COx, ANDRA (2001) propose le modèle phénoménologique suivant :

$$\lambda = \lambda^{sat} [1 - a(1 - s_w)], \quad (6.5)$$

avec  $a$ , un paramètre d'ajustement qui dépend de l'orientation de plan de stratification. Ainsi,  $a_{\perp} = 0.263$  et  $a_{//} = 0.224$  sont les valeurs les plus adaptées pour les échantillons d'argilites du



COx investigués par cette étude, testés respectivement perpendiculairement et parallèlement au plan de stratification.

Néanmoins, ces modèles présentent l'inconvénient majeur de nécessiter des mesures expérimentales avant de pouvoir prédire la valeur de conductivité thermique à différentes saturations.

### 6.2.2.2 Moyennes et lois de mélanges :

Une autre approche pour la détermination de la conductivité thermique, est l'utilisation de moyennes pour déterminer la conductivité thermique équivalente d'un mélange de  $N$  composants  $i$  de fraction volumique  $x_i$ , ayant chacun leur conductivité thermique propre,  $\lambda_i$ . Dans le cas de la conductivité thermique d'un milieu poreux partiellement saturé, les composantes à considérer sont le grain ( $s$ ), l'air ( $n$ ) et l'eau ( $w$ ). Clauser et Huenges (1995) présentent des lois de mélanges simples, sous forme d'analogies avec le calcul de la résistance électrique équivalente dans un circuit électrique (modèle en parallèle ou en série). Un troisième modèle, aussi proposé par Woodside et Mesmer (1961), utilise une loi de moyenne géométrique pour les milieux poreux saturés par deux fluides :

$$\lambda = \prod_{i=1}^N \lambda_i^{x_i} . \quad (6.6)$$

En utilisant une analogie avec la sommation des permittivités diélectriques dans un milieu, Cosenza et al. (2003) proposent un modèle dit « parallèle quadratique » (QP pour *Quadratic Parallel* en anglais) :

$$\lambda = \left( \sum_{i=1}^N x_i \sqrt{\lambda_i} \right)^2 . \quad (6.7)$$

De Vries (1963) proposent d'utiliser une moyenne pondérale prenant en compte la forme et l'orientation des trois composants :

$$\lambda = \frac{x_w \lambda_w + F_n x_n \lambda_n + F_s x_s \lambda_s}{x_w + F_n x_n + F_s x_s} , \quad (6.8)$$

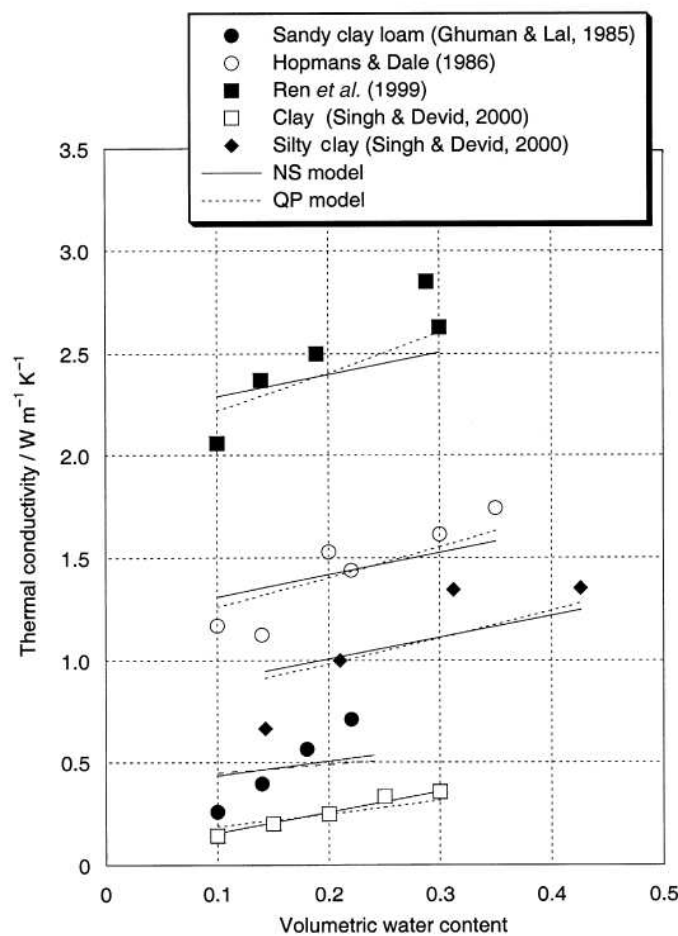
où  $F_n$  et  $F_s$  correspondent respectivement aux facteurs de forme de la phase air et des grains. Farouki (1986) propose des formules pour le calcul de ces deux facteurs de forme.

### 6.2.2.3 Modèles basés sur des résolutions numériques :

Il existe plusieurs approches numériques permettant de déterminer la conductivité thermique d'un milieu poreux partiellement saturé en eau. Cosenza et al. (2003) proposent

d'utiliser la méthode des moments (MoM pour *Method of Moment* en anglais). Cette méthode a été développée par Harrington (1968) pour résoudre les problèmes électriques ou électromagnétiques. Cosenza et al. (2003) utilisent une analogie mathématique entre les champs électriques et des champs thermiques équivalents ( $-\nabla T$ ) pour appliquer cette méthode au problème thermique. En posant les conditions suivantes :  $\phi \in [0,4; 0,6]$ ,  $\theta \in [0,1; 0,4]$ , et  $\lambda_s \in [2,0; 5,0] \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , les résultats numériques (NS pour *Numerical Simulation*) qu'ils obtiennent peuvent être approximés par la formule polynomiale suivante :

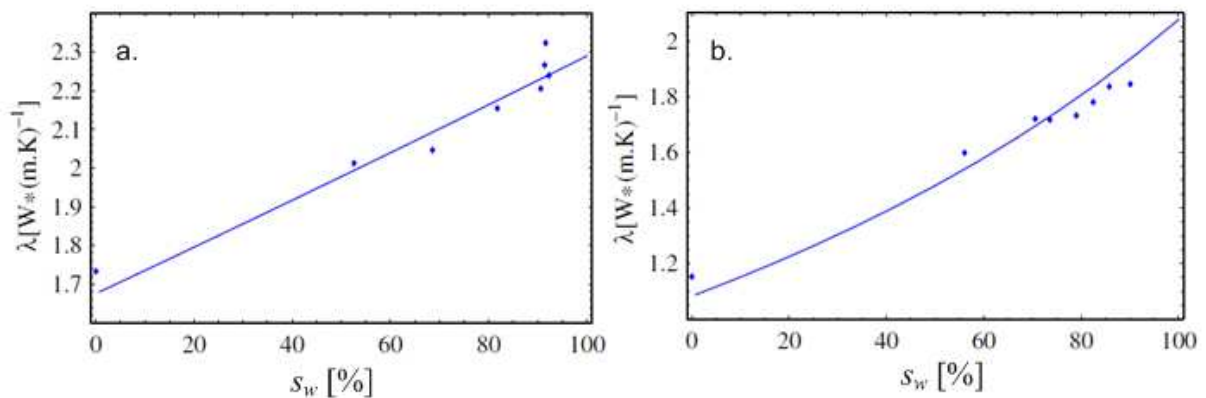
$$\lambda = (0,8908 - 1,0958\phi)\lambda_s + (1,2236 - 0,3485\phi)\theta, \quad (6.9)$$



**Figure 6-2 : Confrontation du modèle parallèle quadratique (QP) et du résultat des simulations numériques (NS) par la méthode des moments à des données expérimentales (Cosenza et al., 2003).**

Cosenza et al. (2003) ont comparé ce résultat de simulation numérique (NS) et le modèle parallèle quadratique (QP) (Eq. 6.7) à des données expérimentales issues de la littérature (Fig. 6-2).

Un autre type d'approche est l'utilisation de méthodes de changement d'échelle. L'une d'entre elles est la technique d'homogénéisation utilisée par Gruescu et al. (2007) et Giraud et al. (2007) sur les argilites du COx. Ces méthodes d'homogénéisation sont basées sur la résolution numérique d'un système d'équations physiques pour un Volume Élémentaire Représentatif (VER à l'échelle microscopique) afin de déterminer une propriété effective à l'échelle macroscopique. La méthode d'homogénéisation proposée par ces auteurs sur le COx est constituée de deux étapes (matrice argileuse puis VER) et permet de prendre en compte l'anisotropie du milieu par l'utilisation d'ellipsoïdes orientés. Ces auteurs confrontent avec succès leur modèle à des mesures réalisées sur les argilites du COx à plusieurs degrés de saturation (Fig. 6-3).



**Figure 6-3 : Confrontation du modèle issu d'homogénéisation et des données expérimentales sur le COx en fonction de la saturation : (a) mesures parallèle et (b) perpendiculaires à la stratification (Gruescu et al., 2007).**

Ce type d'approche permet de déterminer la conductivité thermique du milieu à différentes saturations sans réaliser de mesures au préalable. Néanmoins, elle nécessite la résolution d'un système d'équations relativement complexe.

### 6.2.3. Approche pétrophysique

Dans la section suivante, nous présenterons un modèle de détermination de la conductivité thermique applicable aux argilites partiellement saturées. Ce modèle est l'extension du modèle proposé par Revil (2000) sur la détermination de la conductivité thermique dans les milieux saturés.

Le modèle proposé par Revil (2000) est basé sur l'approche des milieux effectifs différentiels (déjà évoquée au chapitre IV). Il adapte cette méthode, initialement utilisée pour déterminer la conductivité électrique d'une mixture (approche de Bruggeman-Hanai-Sen, Eq. 4.28), au problème thermique. L'une des différences entre ces deux problèmes est que le rapport  $\Theta$  entre la conductivité du solide,  $\lambda_s$ , et celle du fluide,  $\lambda_f$ , est inversée. En effet :

$$\Theta = \frac{\lambda_s}{\lambda_f} > 1. \quad (6.10)$$

Ce n'est donc pas la phase fluide ( $f$ ) qui est prépondérante dans le transfert thermique, mais la phase solide ( $S$ ). Ainsi, contrairement à l'équation 4.27, il n'est plus possible d'utiliser le facteur de formation pour caractériser le milieu. Revil (2000) propose donc un facteur de formation thermique  $f$  défini par :

$$f = \phi^{\frac{m}{1-m}}, \quad (6.11)$$

où  $m$  est l'indice de cimentation électrique de la première loi d'Archie pour le facteur de formation électrique. Ainsi, l'Eq. 4.28 appliquée au problème thermique devient :

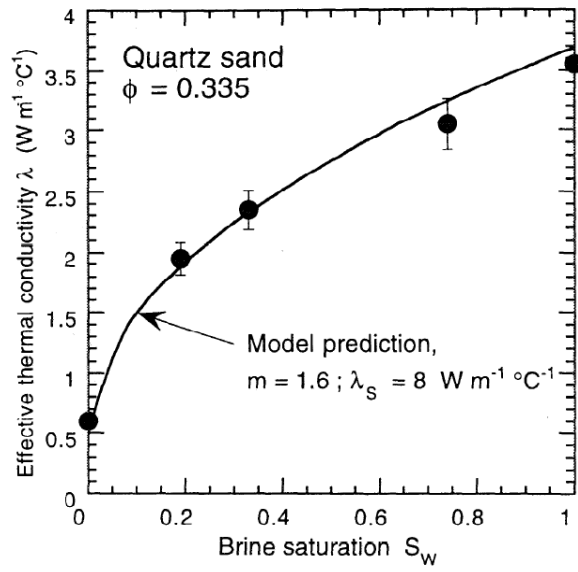
$$\lambda = \lambda_f \phi^{\frac{m}{1-m}} \left( \frac{1 - \lambda_f / \lambda_s}{1 - \lambda / \lambda_s} \right)^{\frac{m}{1-m}}. \quad (6.12)$$

Et, pour  $\Theta \gg 1$ , Revil (2000) en donne l'approximation suivante (en suivant la même approche que pour l'équation 4.31) :

$$\lambda \approx \frac{\lambda_f}{f} \left[ f\Theta + \frac{1}{2}(1-\Theta) \left( 1 - \Theta + \sqrt{(1-\Theta)^2 + 4f\Theta} \right) \right]. \quad (6.13)$$

Le principal intérêt de cette méthode est de caractériser la conductivité thermique d'un milieu à partir de paramètres pétrophysiques mesurables électriquement (en l'occurrence  $m$ ).

En première approximation, Revil (2000) a pris en compte la saturation partielle du milieu en utilisant le modèle phénoménologique de Somerton (1992) et des valeurs calculées avec l'équation 6.13 dans les conditions extrêmes : saturé en air,  $\lambda^{\text{sec}}$ , et saturé en eau  $\lambda^{\text{sat}}$  et en utilisant  $m = 1,6$  (Fig. 6-4).



**Figure 6-4 : Comparaison entre le modèle Revil (2000) et les données expérimentales de Somerton (1992) sur un sable (Revil, 2000).**

### **6.3. Présentation de l'article : "Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks", *Hydrology and Earth System Sciences*, 2010**

#### **6.3.1. Introduction à l'article**

Dans cet article nous proposons une extension du modèle de détermination de la conductivité thermique proposé par Revil (2000) aux conditions de saturations partielles (section 6.2.3). Nous conservons l'utilisation de la méthode des milieux effectifs différentiels dissociant la conductivité thermique du grain et celle de la phase fluide (espace poral), mais nous partageons les contributions de l'air et de l'eau dans l'espace poral en utilisant la seconde loi d'Archie généralisée. Ainsi, la conductivité thermique est exprimée en fonction de la porosité,  $\phi$ , de la conductivité thermique des trois phases solides ( $\lambda_w$ ,  $\lambda_a$  et  $\lambda_s$ ) et des paramètres de la loi d'Archie ( $m$  et  $n$ ).

Dans un premier temps, le modèle est testé avec des mesures réalisées sur un assemblage de billes de verre à différentes saturations. Nous appliquons ensuite ce modèle à des données expérimentales sur des échantillons d'argilites partiellement saturés issues de la littérature. Les mesures ayant été réalisées avec des angles différents par rapport à la stratification, nous nous intéressons aussi aux effets d'anisotropie dans le milieu.

#### **6.3.2. Article**

# Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks

D. Jougnot<sup>1,2,3,\*</sup> and A. Revil<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Colorado School of Mines, Green Center, Dept. of Geophysics, Golden, CO 80401, USA

<sup>2</sup>ANDRA, 1–7 rue Jean Monnet, 92298 Chatenay-Malabry, France

<sup>3</sup>CNRS- LGIT (UMR 5559), University of Savoie, Equipe Volcan, Le Bourget-du-Lac, France

\*now at: Institut of Geophysics, Amphipôle, UNIL, 1015 Lausanne, Switzerland

Received: 4 August 2008 – Published in Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.: 28 August 2008

Revised: 17 December 2009 – Accepted: 22 December 2009 – Published:

**Abstract.** The parameters used to describe the electrical conductivity of a porous material can be used to describe also its thermal conductivity. A new relationship is developed to connect the thermal conductivity of an unsaturated porous material to the thermal conductivity of the different phases of the composite, and two electrical parameters called the first and second Archie's exponents. A good agreement is obtained between the new model and thermal conductivity measurements performed using packs of glass beads and core samples of the Callovo-Oxfordian clay-rocks at different saturations of the water phase. We showed that the three model parameters optimised to fit the new model against experimental data (namely the thermal conductivity of the solid phase and the two Archie's exponents) are consistent with independent estimates. We also observed that the anisotropy of the effective thermal conductivity of the Callovo-Oxfordian clay-rock was mainly due to the anisotropy of the thermal conductivity of the solid phase.

## 1 Introduction

The modelling of the thermal conductivity of unsaturated clay-rich materials has applications to the characterization of the thermal anomalies associated with ground water flow in hydrothermal systems (Jardani and Revil, 2009), climate change (Kooi, 2008), and to study the transport properties of deep argillaceous formations under investigation to potentially host nuclear wastes (Giraud et al., 2007) just to cite few applications. In the context of the storage of nuclear waste in deep clay-rock formations, the French Agency for Nuclear Waste Management (ANDRA) has built an underground laboratory in the Callovo-Oxfordian (COx) clay-rock

formation of the eastern part of the Paris Basin. This laboratory is located at a depth of approximately 500 m. This COx formation seems to provide good characteristics for the High-Level and Long-Lived (HLLL) nuclear waste disposal (insulation of the radionuclides and toxic chemicals, see ANDRA, 2005a). After the disposal closure, these wastes are expected to produce heat and gases during several decades. The formation temperature increase is expected to be less than 90 °C (ANDRA, 2005b). The thermal conductivity is therefore a key parameter to assess the performance of the storage facility. The presence of gases (produce by the wastes) or air (due to the gallery ventilation) in the COx formation is also expected to influence the thermal conductivity. Therefore, the understanding of the thermal conductivity behaviour in these two-fluid phase conditions is a very important goal to model the behaviour of such a facility.

Since thermal conductivity is difficult to measure, the present work investigates a relationship between the thermal conductivity to the more easily measured electrical conductivity. The stated aim will be to develop a non-intrusive measurement technique of the electrical conductivity from which the thermal conductivity can then be derived.

## 2 Proposed model

The thermal conductivity is defined by the classical Fourier's law

$$Q = -\lambda \nabla T, \quad (1)$$

where  $Q$  (in  $\text{W m}^{-2}$ ) represents the heat flux,  $\lambda$  is the thermal conductivity (in  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), and  $T$ , the temperature (in K). Using an analogy between electrical conductivity and thermal conductivity, Revil (2000) proposed a differential effective medium approach to evaluate the effective thermal conductivity of a “fluid plus solid” mixture. He applied the Bruggeman-Hanai-Sen approach (Sen et al., 1981) to the



Correspondence to: A. Revil  
(arevil@mines.edu)

thermal conduction problem. This approach yields for the following formula for the thermal conductivity

$$\lambda = \lambda_f \phi^{\frac{m}{1-m}} \left( \frac{1 - \lambda_f / \lambda_s}{1 - \lambda / \lambda_s} \right), \quad (2)$$

where  $\phi$  is the porosity,  $\lambda_s$  and  $\lambda_f$  are the thermal conductivities of the solid and fluid phases, respectively. Note that this formula needs to be solved iteratively for  $\lambda$ . The exponent  $m$  is the Archie's first exponent (also called the cementation exponent in the description of electrical conductivity of porous rocks). It ranges typically between 1.3 (for unconsolidated sands) to 2.0 (for consolidated rocks) (see Archie, 1942; Lesmes and Friedman, 2005). The exponent  $m$  is defined by the first Archie law  $F = \phi^{-m}$  where  $F$  is the electrical formation factor (e.g., Archie, 1942; Lesmes and Friedman, 2005). The electrical formation factor is also defined as the ratio between the tortuosity of the pore space  $\alpha$  to the connected porosity:  $F = \alpha / \phi$  (Revil and Linde, 2006). The parameter  $F$  or the exponent  $m$  are fundamental textural properties of the porous medium.

The main difference between the thermal and the electrical problem is ratio between solid and fluid conductivities. Indeed, contrary to the electrical conductivities, the thermal conductivity of the solid phase  $\lambda_s$  is higher than the thermal conductivity of the fluid phase  $\lambda_f$ . This yields to:

$$\Theta \equiv \frac{\lambda_s}{\lambda_f} > 1. \quad (3)$$

Considering Eq. (3), Revil (2000) defined a thermal formation factor given by:

$$f = \phi^{\frac{m}{1-m}}, \quad (4)$$

in analogy to the electrical formation factor  $F$ . The two formation factors are related to each other by  $f = F^{1/(m-1)}$  (Revil, 2000). Revil (2000) developed the following closed-form relationship as solution of Eq. (2):

$$\lambda = \frac{\lambda_f}{f} \left[ f \Theta + \frac{1}{2} (1 - \Theta) \left( 1 - \Theta + \sqrt{(1 - \Theta)^2 + 4f\Theta} \right) \right]. \quad (5)$$

Note that if the medium is anisotropic,  $f$  and  $\lambda_s$  are second order (symmetric) tensors.

In unsaturated conditions, two fluids (brine, subscript  $w$ , and air, subscript  $a$ ) are present in the pore space of the medium. Following Linde et al. (2006) and Revil et al. (2007) for the conductivity and dielectric constants modelling of unsaturated sandstones, we can relate the thermal conductivity of the fluid phase to the saturations of the brine  $s_w$  and to the saturation of air  $(1 - s_w)$  by using a generalized second Archie law:

$$\lambda_f = s_w^n \lambda_w + (1 - s_w^n) \lambda_a, \quad (6)$$

where  $\lambda_w$  and  $\lambda_a$  are the thermal conductivities of the brine and air, respectively,  $n$  is the second Archie exponent ( $n \approx 2.0 \pm 0.5$ , Archie, 1942). This exponent describes

the evolution of the water phase tortuosity  $\alpha_w$  ( $\geq \alpha$ ) with the saturation  $s_w$ . Equation (6) appears as a "generalized" Archie's law using the thermal conductivities of the two fluid phases and their relative volumetric fractions. Typically,  $\lambda_a = 0.0255 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  and  $\lambda_w = 0.5984 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Clauser and Huenges, 1995). In the case of the electrical conductivity, the conductivity of air is zero. The first Archie exponent  $m$  and the electrical formation factor  $F = \phi^{-m}$  are fundamental textural properties of the medium. Therefore, they should not be dependent upon the saturation of the water phase (e.g., Yaramanci et al., 2002; Kruschwitz and Yaramanci, 2004; Linde et al., 2006). Combining Eqs. (6) and (3) into Eq. (5) provides a new model describing the thermal conductivity as a function of the thermal conductivity of the different phases, and two electrical parameters.

### 3 Application to glass beads

In the previous section we developed a model to determine the effective thermal conductivity of partially saturated media from electrical properties (Eqs. 3 to 6). In order to test the validity of this model, we compared its predictions to experimental data from the literature. In our approach, the model parameters were optimised according to measurements using the Simplex algorithm. The cost function to minimize was the sum of square residuals ( $SS_R$ ) between the  $N$  experimentally observed data  $y_i$  and the  $N$  corresponding calculated one  $y'_i$ :

$$SS_R = \sum_{i=1}^N (y_i - y'_i)^2. \quad (7)$$

We used a normalised sum of square residuals  $R_N = SS_R / N$  to compare experiments with different numbers of measurements.

The data from Kohout et al. (2004) were obtained using a pack of glass beads. The mean diameter of the beads is  $d = 200 \mu\text{m}$  and the porosity is  $\phi = 0.39$ . The thermal conductivities of the glass beads, the water phase, and the air phase are  $\lambda_s = 0.80 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ,  $\lambda_w = 0.61 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , and  $\lambda_a = 0.02 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , respectively (from Kohout et al., 2004). Therefore, only two parameters had to be optimized for the model-data comparison:  $m$  and  $n$ , the two Archie's exponents. Figure 1 shows that our model is able to describe fairly well the behaviour of the thermal conductivity with respect to the saturation of the water phase. The best fit was obtained with  $m = 1.7 \pm 0.1$  and  $n = 1.5 \pm 0.1$ , which yields  $R_N = 4.4 \times 10^{-3}$  (Fig. 1). The value of  $m$  agrees with the values of  $m = 1.7$  determined numerically by Schwartz and Kimminau (1987) and usually the value of  $n$  is relatively close to the value of  $m$ . These results seem to validate our model to determine unsaturated thermal conductivity from electrical measurements in unconsolidated porous medium.



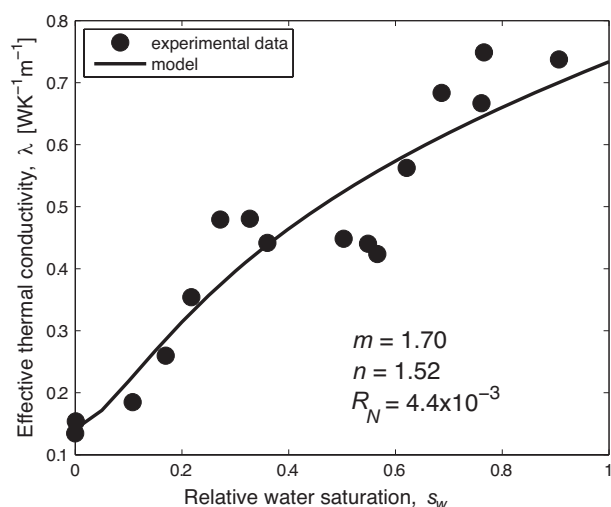
**Table 1.** Vertical limits and average porosities of geological units in the COx clay-rocks (ANDRA, 2009).

Geological unit	Top (m) <sup>a</sup>	Bottom (m) <sup>a</sup>	Porosity <sup>b</sup>	
			Mean (–)	Standard deviation (–)
C2d	417	437	0.137	0.047
C2c	437	456	0.163	0.048
C2b2	456	472	0.178	0.019
C2b1	472	508	0.166	0.022
C2a	508	554	0.157	0.043
COx <sup>c</sup>	417	554	0.160 <sup>c</sup>	0.030 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Vertical limits in the EST205 borehole (Gaucher et al., 2004)

<sup>b</sup> Calculated from the gravimetric water content with  $\rho_w=1000 \text{ kg m}^{-3}$  and  $\rho_g=2690 \text{ kg m}^{-3}$

<sup>c</sup> Mean values of the Callovo-Oxfordian formation



**Fig. 1.** Fitting proposed model to experimental thermal conductivity measurements of randomly compacted glass beads (data from Kohout et al., 2004).

#### 4 Application to a clay-rock

We compare now our model to the clay-rocks effective thermal conductivities measured at various relative water saturations in the range 0 (dry) to 1 (saturated) by Homand (1998). The core samples used for these measurements were collected at Bure (Meuse/Haute-Marne, France) in the Callovo-Oxfordian (COx) formation at a depth interval ranging from 450 to 525 m. This formation is presently investigated by ANDRA to be a potential host for high-level long-lived nuclear waste because of their low permeability ( $\sim 10^{-20} \text{ m}^2$ ) and high specific surface area (ANDRA, 2005a). The COx formation has been the target of numerous scientific investigations for the last two decades and an underground research laboratory has recently been built by ANDRA to have a direct access to the formation and to conduct in situ experimentation.

The COx clay-rocks can be conceptualized by a clay matrix (illite and interstratified illite/smectite) with grain inclusions (mainly quartz and carbonates). The different geological units to describing the COx formation are the C2d, C2c, C2b, and C2a units (Gaucher et al., 2004). The following limits are from Gaucher et al. (2004) for the EST205 borehole but the mineralogical variations are progressive. The upper part of the formation (unit C2d, roughly from 417 to 437 m deep at the position of the underground laboratory) is composed of interbedded black bioturbated clay-rock and slightly bioturbated calcareous clay-rock. This unit presents important lateral variation in the mineralogical composition. The carbonate fraction varies between 80 and 40% while the clay fraction does from 15 to 45%. Below 437 m the COx becomes more homogeneous with a clay fraction of 40–50%, 20–35% of carbonates, and 25–35% of silica (units C2c and C2b). The C2c unit is composed of interbedded black silty-calcareous clay-rock and black marl. The C2b unit is usually decomposed in two subunits: C2b2, black silty-calcareous clay-rock (456–472 m), and C2b1, black bioclastic and pyritic silty-calcareous clay-rock (472–508 m). The C2b1 unit contains the Maximum Clay Zone (MCZ) between 486 and 489 m (the clay fraction peak reaches approximately 60%). The main galleries of the underground laboratory were built at a depth of approximately 490 m, just below the MCZ. The C2a unit is located below approximately 508 m and is composed by a silty clay-rock. Note that from the MCZ to the bottom of the COx, the clay fraction contains kaolinite. Table 1 presents the vertical limit of these units in the EST205 borehole (above the laboratory and few tens meters from EST104) and the mean measured porosities and standard deviations for each units.

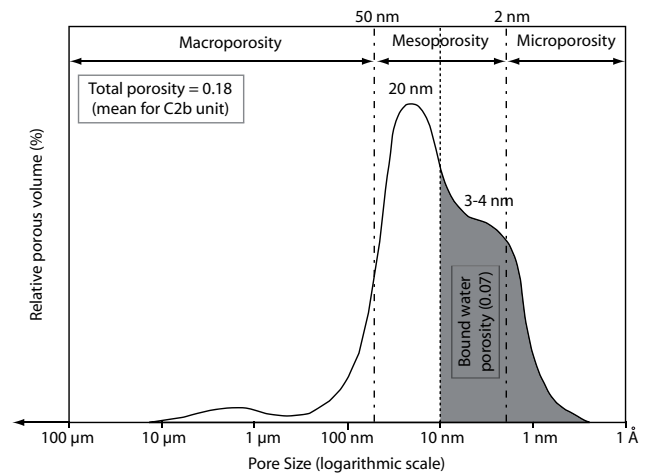
ANDRA (2005a) studied the total porosity distribution in the C2b unit and propose conceptual model for the pore diameter distribution relatively to the volume (Fig. 2). Three scales of porosity are proposed: (i) a microporosity with a pore diameter  $< 2 \text{ nm}$ , (ii) a mesoporosity with a pore diameter comprised between 2 and 50 nm, and (iii) a macroporosity

with a pore diameter  $>50$  nm. From these studies, ANDRA (2005a) notice that a part of the porosity is filled with bound water: fraction of the mesoporosity and all the microporosity (corresponding to a pore scale  $<10$  nm). ANDRA (2005a) considers a total porosity reference  $\phi_T=0.18$  in the C2b unit and a bound water porosity  $\phi_B=0.07$  (therefore  $\phi_B = 0.39\phi_T$ ) (see Fig. 2).

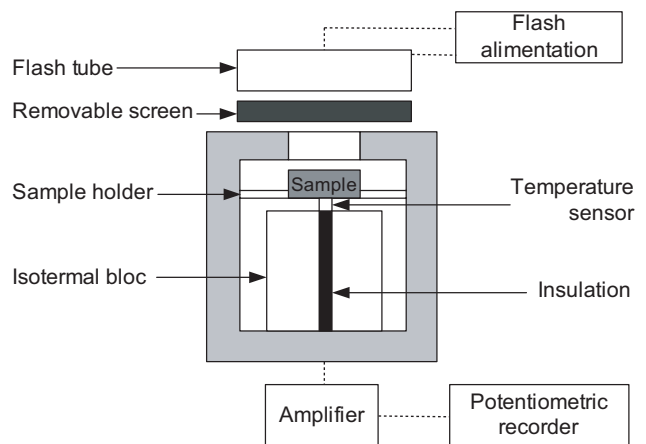
These vertical variations in the mineralogical composition and porosities impact the transport properties of the clay-rocks. Therefore the different units were tested by ANDRA to assess their transport properties. Homand (1998) used seven clay-rocks core samples extracted from the EST104 borehole at different depths between 450 and 525 m (in units C2c, C2b2, C2b1, and C2a). The collected core samples were re-sampled in three orientations relatively to the stratification: parallel, perpendicular and with a  $45^\circ$  angle (21 samples: 3 samples per cell). The final samples used for the measurements were small cylinders with a 36.8 mm diameter, a 10.5 mm length and a  $28\pm 1$  g mean mass. For each sample, mineralogy, density and porosity were determined using the left-other from re-sampling. Different methods were used to probe the porosity of these core samples and provide complementary information to each other. Homand (1998) used two methods: Mercury intrusion experiments (Washburn, 1921) and porosity determination by the triple weight measurements. From ANDRA (2005a), we know that mercury intrusion is unable to investigate pore size below 4 nm and therefore provides only a lower bound for the total porosity. In contrast, calculations based on volumetric weights with a pycnometer provide an upper bound on the total porosity. We have decided to use below this calculated porosity because it is likely to be close to the real porosity.

The thermal conductivities of the samples were measured by Homand (1998) using a commercial flash diffusivimeter built by CEDIP (under an INSA Lyon license). A heat flash (600 to 1000 J during 1 to 10 ms) is created on one side of the sample and the temperature variation is measured on the other side (Fig. 3). The evolution of the temperature difference between the sensor and the isothermal bloc gave the thermal diffusivity. Then, Homand (1998) measured the specific heat of the sample using a calorimeter. The thermal conductivity was obtained from the value of the thermal diffusivity and the specific heat of each core sample. This procedure was applied to each core sample at different water saturations.

The measurements were performed during a resaturation process. First, each sample was dried in a  $105^\circ\text{C}$  oven during 48 h to measure the dry mass. Then, they were placed in a dessicator (confined atmosphere) with a controlled relative humidity in order to manage the re-saturation. This relative humidity was controlled using saline solutions in equilibrium with the dessicator confined atmosphere. Six solutions were used to fix relative humidity (from 66 to 98%) and then to re-saturate the samples following six steps in saturation. After trial and error tests, Homand (1998) left the samples in



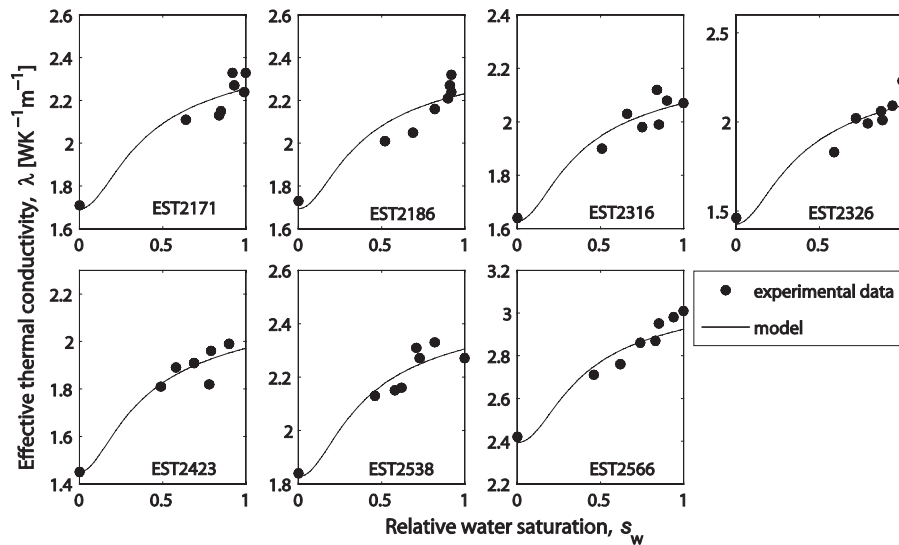
**Fig. 2.** Conceptual model for pore size distribution in the C2b unit of Callovo-Oxfordian clay-rock (ANDRA, 2005a).



**Fig. 3.** CEDIP device to measure the thermal diffusivity of clay-rock samples (Homand, 1998).

the dessicator during three weeks for each saturation step to reach an equilibrium between the fixed relative humidity of the atmosphere and the sample.

In order to test our model against the measurements performed by Homand (1998), we optimized three model parameters per sample:  $m$ ,  $n$ , and  $\lambda_S$ . The solid phase being composed by several minerals with different thermal conductivities, the equivalent grain thermal conductivity is unknown. It can be computed from classical mixing law or homogenization (see Gruescu et al., 2007; Giraud et al., 2007). In the present work, we choose to optimize directly  $\lambda_S$  to limit the uncertainties due to additional computations. The thermal formation factor,  $f$ , is computed from Eq. (4) using porosities calculated by Homand (1998) from triple weight measurements. The values of the water conductivities of air and water were taken from Clauser and Huenges (1995) (see above in Sect. 2). The optimization was performed



**Fig. 4.** Optimized model and experimental data comparison for seven samples of COx clay-rocks. Optimized parameter values are located in Table 2.

**Table 2.** Optimized parameters for seven COx clay-rock samples (porosity corresponding to the calculated porosity from Homand, 1998).

Sample	Geological unit	$\phi$ (–)	$m$ (–)	$N$ (–)	$\lambda_S$ (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	$R_N$ (–)
EST 2171	C2c	0.13	1.45±0.01	2.09±0.52	2.38±0.01	3.8×10 <sup>-3</sup>
EST 2186	C2c	0.16	1.37±0.06	2.04±0.51	2.35±0.06	4.3×10 <sup>-3</sup>
EST 2316	C2b2	0.15	1.37±0.01	2.05±0.46	2.16±0.06	1.9×10 <sup>-3</sup>
EST 2326	C2b1	0.17	1.42±0.01	2.02±0.49	2.24±0.01	4.9×10 <sup>-3</sup>
EST 2423	C2b1	0.17	1.38±0.01	1.99±0.35	2.08±0.02	2.1×10 <sup>-3</sup>
EST 2538	C2b1	0.08	1.54±0.09	2.11±0.52	2.41±0.01	2.0×10 <sup>-3</sup>
EST 2566	C2a	0.11	1.42±0.39	2.16±0.53	3.04±0.25	2.8×10 <sup>-3</sup>

by combining the Simplex algorithm with a Monte Carlo method used to generate 100 prior values of each model parameter. From the final values returned by the Simplex algorithm for each model parameter, we estimated the median value and the standard deviation.

The test conducted by Homand (1998) showed, as expected, a decrease of the thermal conductivities with desaturation. Note that there is no intermediate saturations investigated in the range  $0 < s_w < 0.4$  and that this range corresponds to the bound water porosity  $\phi_B$ . This bound water porosity is the fraction of the total connected porosity occupied by the hydration water of the mineral surface. Homand (1998) demonstrated the anisotropic character of the thermal conductivity of the COx clay-rock by performing measurements along the axes relative to the stratification (parallel, perpendicular, and at 45°). We first discuss below the measurements parallel to the stratification.

The prior value of  $m$  was provided by Revil et al. (2005) and is equal to  $m=1.95\pm 0.04$  for undisturbed water-saturated COx clay-rock. Leroy and Revil (2009) found  $m=2.2$  for the Mancos shale (an early cretaceous carbonaceous clay rock from eastern Utah). Using tracer diffusion experiments, Jougnot et al. (2009) found  $m=2.0$  for the COx clay-rocks in saturated conditions. If the clay material contains microcracks because of desiccation at high temperatures, the value of  $m$  is expected to be much lower than 2.0, typically in the range 1.3–1.5.

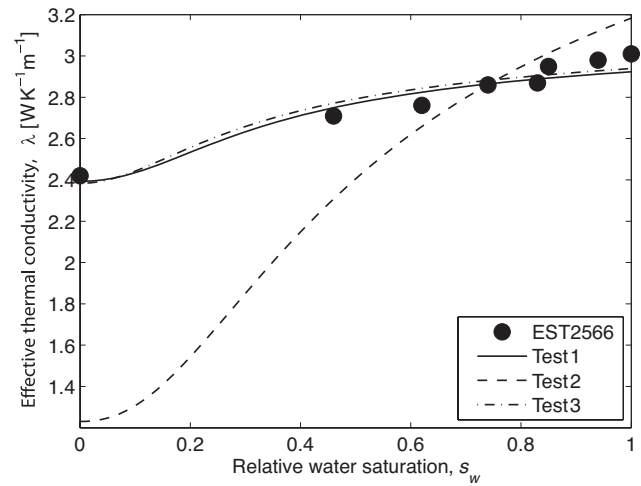
The values of the optimized model parameters were reported in Table 2. The overall fit to the experimental data were excellent. Indeed the mean of  $R_N$  for the 7 samples is  $3.1\times 10^{-3}$  (see Fig. 4). The range of the optimized parameters is very narrow (Table 1):  $m \in (1.37; 1.54)$ ,  $n \in (1.99; 2.16)$ , and  $\lambda_S \in (2.08; 3.04)$  W K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>. We note that the values of  $m$  are quite low in regards to the value reported by the works on saturated undisturbed clay-rocks

(see above). However, these values are similar to the ones obtained by Kruschwitz and Yaramancy (2004) using spectral induced polarization measurements on a similar clay-rock with microcracks. They performed these electrical measurements on Opalinus clay (from Mont Terry, Switzerland) at different saturations degree after a prior drying (40 °C until the weight stabilization) and complete rewetting (Kruschwitz, 2009). They obtained  $1.3 < m < 1.5$  and  $1.5 < n < 2.0$ , by fitting an Archie's law (Schopper, 1982).

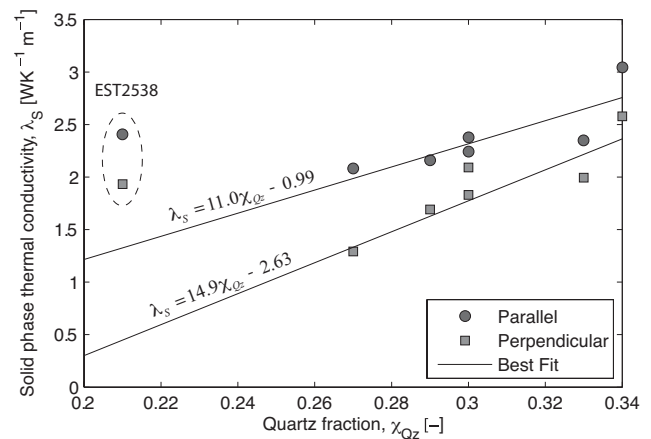
We want to notice here that the heating treatment of Homand (1998) required to get away the water phase (105 °C during 48 h) might have damaged the structure of the core samples by creating microcracks. Such structural modifications were observed in similar conditions by Montes et al. (2004) at 50 °C using an environmental scanning electron microscope. This study also showed that a part of these modifications are irreversible, thus the COx clay-rocks never entirely recover their undisturbed properties even after a complete rewetting. Ghorbani et al. (2009) observed similar change in the microstructure for the COx clay-rock using spectral induced polarization measurements after exposing the core samples to different temperatures ranging from 70 to 105 °C.

Our assumption is that the presence of microcracks due to the heating phase and the dessication is responsible for a decrease of the value of  $m$  with respect to its nominal value for an undisturbed material. Indeed, as we explained in the previous section,  $m$  is related to the tortuosity of the porous material and  $m$  increase with the tortuosity:  $m=1.3$  for a sand and  $m > 2$  for a consolidated rock. As microcracks provide shortcut to the fluid path, the tortuosity of the pore space decreases. Thus, the presence of microcracks formation explained the range of values of  $m$ .

In order to test further our model on these data parallel to the stratification, we performed two additional tests (Fig. 5). First, we fixed  $m$  by taking the value of Revil et al. (2005) ( $m=1.95$ ) and we optimized only  $n$  and  $\lambda_S$  with the Simplex combined with a Monte-Carlo method (Test 2 in Fig. 5). We observed that  $R_N$  increased by 2 orders of magnitude. The range of the values of  $n$  became wider ( $n \in (1.57; 2.26)$ ) and  $\lambda_S$  increased ( $\lambda_S \in (2.78; 3.96) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). The choice of  $m=1.95$  is therefore not a good choice for the damaged clay-rock samples. Then, we performed a second test by taking  $n=2$  and we optimized  $m$  and  $\lambda_S$  (Test 3 in Fig. 5). We observed no important changes between these results and those obtained above by optimizing the three parameters  $m$ ,  $n$ , and  $\lambda_S$  (the mean of  $R_N$  is  $3.2 \times 10^{-3}$ ,  $m \in (1.37; 1.54)$  and  $\lambda_S \in (2.08; 3.07) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). Therefore, the value of  $n=2$  is a good default value. This value agrees with an independent work performed by Jougnot et al. (2010) using electrical resistivity measurements at various saturations (in the range 0.15–0.80) of undisturbed core samples from the COx formation. They found  $n$  in the range 1.8 to 2.0.

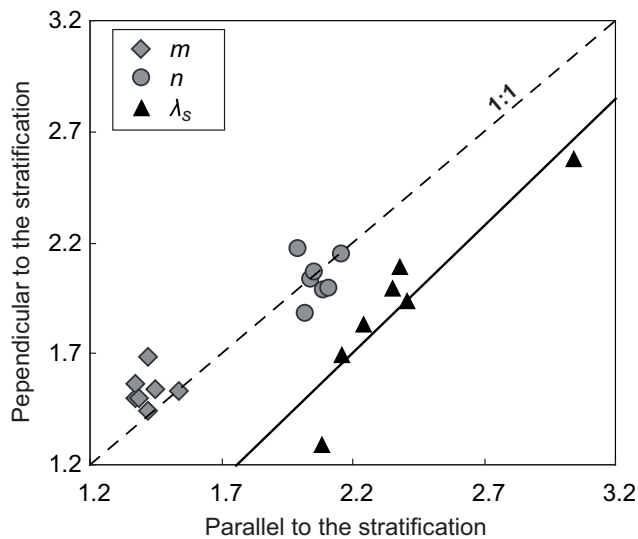


**Fig. 5.** Three tests on the optimization procedure. Test 1 corresponds to the regular three parameters optimization ( $m$ ,  $n$ ,  $\lambda_S$ ). Test 2 and 3 correspond to the two parameters optimization: with  $m=1.95$  and  $n=2$  fixed, respectively.



**Fig. 6.** Quartz fraction ( $\chi_{Qz}$ ) versus optimized solid phase thermal conductivity. Dark circles and grey squares correspond to parallel and perpendicular to stratification  $\lambda_S$ , respectively. Note that the EST2538 sample does not follow the other values trend.

We also compared the optimized values of the thermal conductivity of the solid phase from estimate using the mineral composition of the core samples (from Homand, 1998). We observed a quite good correlation between the quartz fraction  $\chi_{Qz}$  and the thermal conductivity of the solid phase:  $\lambda_S = 11.0\chi_{Qz} - 0.99$  ( $R^2=0.68$ , excluding EST2538, Fig 6). We tried several classical averaging methods to determine  $\lambda_S$  from the mineralogy but none was better than the previous fit. We also fitted the optimized  $\lambda_S$  for measurements perpendicular to the stratification. We obtained  $\lambda_S = 14.9\chi_{Qz} - 2.63$  ( $R^2=0.81$ , excluding EST2538).



**Fig. 7.** Comparison between optimized parameters ( $m$ ,  $n$ , and  $\lambda_s$ ) with respect of the COx clay-rock bedding. The plain line presents a linear regression between the two solid phase thermal conductivity optimized from measurements made parallel and perpendicular to the stratification ( $\lambda_{S(//)}$  and  $\lambda_{S(+)}$ , respectively, with  $\lambda_{S(//)}=1.14$   $\lambda_{S(+)}-0.81$ ,  $R_N=0.020$ ).

We also investigated the data reported by Homand (1998) for the direction perpendicular to the stratification (not shown here). In order to quantify the anisotropy of the clay-rock, we estimate the following mean ratio for the seven samples:  $m_{(//)}/m_{(+)}=0.926\pm 0.115$ ,  $n_{(//)}/n_{(+)}=1.015\pm 0.106$ , and  $\lambda_{S(//)}/\lambda_{S(+)}=1.265\pm 0.320$  where the subscripts ( $//$ ) and (+) corresponds to the parameter inverted for the data parallel and perpendicular with respect to the stratification, respectively. We observed no strong anisotropy for  $n$ , a small anisotropy for  $m$ , but clearly a strong anisotropy for  $\lambda_s$  (see Fig. 7). The anisotropy of the solid phase is due to the fabric of the grains with preferential orientations in the plane of stratification. Therefore this preferential orientation dictates the anisotropy of the porous material in this case.

## 5 Conclusions

In the present work, we have extended the thermal conductivity model proposed by Revil (2000) to unsaturated conditions. The advantage of this model is to connect the effective thermal conductivity to the electrical Archie's exponents:  $m$  and  $n$ . The present work achieved the goal to reproduce fairly well the behaviour of the thermal conductivity with respect to the saturation using a differential effective medium approach and a generalized Archie's law. The value of  $n=2$  can be used to interpret electrical resistivity data (or georadar data) of damaged clay-rocks in terms of thermal conductivity distribution. We may suppose that in undisturbed COx clay-

rocks  $m=2$  ( $\sim 1.95$ ) could be used and that  $m < 2$  would correspond to a fingerprint of the presence of microcracks due to desiccation. Using this approach, it seems possible to image non-intrusively the thermal conductivity of the formation using electrical methods. This will be the purpose of a future work to perform such an in situ test.

*Acknowledgements.* This work is supported by the CNRS, the French Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA) (S. Altmann and D. Coelho) and GDR-FORPRO (J. Lancelot). The PhD Thesis of D. Jougnot is supported by ANDRA. D. Jougnot thanks D. Coelho, P. Leroy, and J-C. Robinet for the fruitful discussions. A. Revil strongly thanks T. Young for his support at CSM. We thank the two anonymous referees and the associate editor Gerrit H. de Rooij for their very constructive comments.

Edited by: G. H. de Rooij



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

## References

- ANDRA: Dossier 2005 Argile-Référentiel du Site de Meuse/Haute-Marne, Rep. C.RP.ADS.04.0022, June 2005, ANDRA, Châtenay-Malabry, France, 2005a.
- ANDRA: Dossier 2005 Argile-Tome-Evolution phénoménologique du stockage géologique, Internal report ANDRA, 2005b.
- ANDRA: Dossier 2009 Argile, Référentiel du site de Meuse Haute-Marne, Internal report, 2009.
- Archie, G. E.: The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *T. Am. I. Min. Met. Eng.*, 146, 54–62, 1942.
- Clauser, C. and E. Huenges: Thermal conductivity of rocks and minerals, in: *Rocks Physics and Phase Relations: a handbook of physical constants*, AGU Reference Shelf 3, edited by: Ahrens, T., American Geophysical Union, Washington, DC, USA, 105–126, 1995.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J. M., Negrel, G., Gros, Y., Heitz, J. F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassabagnere, A., and Bouchet, A.: ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian Formation by investigative drilling, *Phys. Chem. Earth*, 29, 55–77, doi:10.1016/j.pce.2003.11.006, 2004.
- Ghorbani, A., Cosenza, Ph., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Florsch, N., and Jougnot, D.: Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks using spectral induced polarization: A laboratory investigation, *Appl. Clay Sci.*, 43, 493–502, doi:10.1016/j.clay.2008.12.007, 2009.
- Giraud A., Gruescu, C., Do, D. P., Homand, F., and Kondo, D.: Effective thermal conductivity of transversely isotropic media with arbitrary oriented ellipsoidal inhomogeneities, *Int. J. Solids Struct.*, 44(9), 2627–2647, 2007.

- Giroux, B. and Chouteau, M.: A hydrogeophysical synthetic model generator, *Comput. Geosci.*, 34(9), 1080–1092, 2008.
- Gruescu, I. C., Giraud, A., Homand, F., Kondo, D., and Do, D. P.: Effective thermal conductivity of partially saturated rocks, *Int. J. Solids Struct.*, 44, 811–833, doi:10.1016/j.ijsolstr.2007.
- Homand, F.: Mesures thermiques sur le site est, Technical Report ANDRA, DRPOENG 98-009/A, INPL-LAEGO, France, 1998.
- Jardani, A. and A. Revil: Stochastic joint inversion of temperature and self-potential data, *Geophys. J. Int.*, 179(1), 640–654, doi:10.1111/j.1365-246X.2009.04295.x, 2009.
- Jougnot, D., Revil, A., and Leroy, P.: Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 2712–2726, 2009.
- Jougnot, D., Ghorbani, A., Revil, A., Leroy, P., and Cosenza, P.: Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: A mechanistic approach, *Geophys. J. Int.*, 180, 210–224, doi:10.1111/j.1365-246X.2009.04426.x, 2010.
- Kohout, M., Collier, A. P., and Štěpánek, F.: Effective thermal conductivity of wet particle assemblies, *Int. J. Heat Mass Tran.*, 47, 5565–5574, 2004.
- Kooi, H.: Spatial variability in subsurface warming over the last three decades; insight from repeated borehole temperature measurements in the Netherlands, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 270(1–2), 86–94, 2008.
- Kruschwitz S. and Yaramanci, U.: Detection and characterization of the disturbed rock zone in claystone with complex resistivity method, *J. Appl. Geophys.*, 57, 63–79, doi:10.1016/j.jappgeo.2004.09.003, 2004.
- Kruschwitz S., personal communication, 2009.
- Leroy, P. and Revil, A.: Spectral induced polarization of clays and clay-rocks, *J. Geophys. Res.*, 114, B10202, doi:10.1029/2008JB006114, 2009.
- Lesmes, D. P. and Friedman, S.: Relationships between the electrical and hydrogeological properties of rocks and soils, in: *Hydrogeophysics*, edited by: Rubin, Y. and Hubbard, S., Springer, New York, USA, 87–128, 2005.
- Linde, N., Binley, A., Tryggvason, A., Pedersen, L. B., and Revil, A.: Improved hydrogeophysical characterization using joint inversion of cross-hole electrical resistance and ground penetrating radar traveltimes data, *Water Resour. Res.*, 42, W12404, doi:10.1029/2006WR005131, 2006.
- Montes H. G., Duplay, J., Martinez, L., Escoffier, S., and Rousset, D.: Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions, *Appl. Clay Sci.*, 25, 187–194, 2004.
- Revil, A.: Thermal conductivity of unconsolidated sediments with geophysical applications, *J. Geophys. Res.*, 105(B7), 16 749–16 768, 2000.
- Revil, A., Leroy, P., and Titov, K.: Characterization of transport properties of argillaceous sediments. Application to the Callovo-Oxfordian Argillite, *J. Geophys. Res.*, 110, B06202, doi:10.1029/2004JB003442, 2005.
- Revil, A. and Linde, N.: Chemico-electromechanical coupling in microporous media, *J. Colloid Interface Sci.*, 302, 682–694, doi:10.1016/j.jcis.2006.06.051, 2006.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., and Finsterle, S.: Electrokinetic coupling in unsaturated porous media, *J. Colloid Interf. Sci.*, 313, 315–327, doi:10.1016/j.jcis.2007.03.037, 2007.
- Schopper, J. R.: Electrical conductivity of rocks containing electrolytes, in: *Landolt-Brnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group V, Physical Properties of Rocks*, edited by: Hellwege, K.-H., vol. 1b, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 276–291, 1982.
- Schwartz, L.M. and Kimminau, S.: Analysis of electrical conduction in the grain consolidated model, *Geophysics*, 52, 1402–1411, 1987.
- Sen, P. N., Scala, C., and Cohen, M. H.: A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads, *Geophysics*, 46, 781–795, 1981.
- Washburn, E. W.: Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 7(4), 115–116, 1921.
- Yaramanci, U., Lange, G., and Hertrich, M.: Aquifer characterization using Surface NMR jointly with other geophysical techniques at the Nauen/Berlin test site, *J. Appl. Geophys.*, 50, 47–65, doi:10.1016/S0926-9851(02)00129-5, 2002.

### 6.3.3. Conclusion de l'article et perspectives

Le modèle que nous proposons dans cet article permet très bien de reproduire les données expérimentales obtenues sur les argilites du CO<sub>x</sub>. On notera que la forme de la courbe de notre modèle correspond à celle du modèle phénoménologique de Lu et al. (2007). Les paramètres ayant permis d'ajuster le modèle aux données correspondent relativement bien à ceux que nous avons trouvés par les mesures électriques présentées dans les chapitres précédents (sections 3.3, 4.4 et 5.5), tout particulièrement en ce qui concerne le second exposant d'Archie :  $n \approx 2$ . L'indice de cimentation,  $m$ , est néanmoins plus faible que ceux que nous avons proposés au cours de ce travail de thèse. Cette constatation fait écho à d'autres travaux montrant que la première loi d'Archie ne semble pas fonctionner parfaitement dans le milieu complexe que sont les argilites du CO<sub>x</sub> (par exemple Descostes et al., 2008). Nous proposons, dans cet article, une autre explication basée sur la méthode utilisée pour obtenir les mesures expérimentales. En effet, les échantillons ont d'abord été chauffés à 105°C pour les désaturer complètement, puis les mesures ont été réalisées pendant que le milieu se resaturait. Or, les travaux menés par Ghorbani et al. (2009) ont montré l'influence du chauffage sur la texture des argilites. Nous pensons que la micro-fissuration observée électriquement par ces auteurs pourrait induire une diminution de la tortuosité de l'espace poral. Cette diminution se traduit quantitativement par une diminution de  $m$  (l'indice de cimentation) si on se réfère à la loi d'Archie telle qu'interprétée par notre approche. Cette proposition devra faire l'objet de vérifications expérimentales lors d'un travail ultérieur afin d'être validée. Concernant l'anisotropie de la conductivité thermique, notre modèle tend à montrer qu'elle est le fait de la conductivité thermique du solide, plus que des paramètres d'Archie.

## 6.4. Conclusion

Ce chapitre présente tout d'abord un bref état de l'art des méthodes de détermination de la conductivité thermique dans les milieux poreux non saturés, en mettant l'accent sur les points forts et les points faibles des différentes approches. L'approche pétrophysique proposée par Revil (2000) que nous avons étendue dans l'article « *Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks* », publié dans *Hydrology and Earth System Sciences*, permet de déterminer la conductivité thermique dans les argilites du COx partiellement saturées à partir d'un petit nombre de paramètres : la porosité,  $\phi$ , la conductivité thermique des phases du milieu (solides, liquide et gazeuse) et les paramètres de la loi d'Archie ( $m$  et  $n$ ). Ces deux derniers paramètres, que l'on retrouve dans tous les modèles proposés au cours de ce travail de thèse présente un intérêt par leur interopérabilité. Celle-ci a été validée pour les problèmes de diffusion ionique, de polarisation provoquée spectrale et de couplages électrocinétiques au cours des chapitres précédents. Le paramètre  $n$  utilisé dans ce chapitre a montré qu'il fonctionnait aussi pour les problèmes de conductivité thermique. Pour ce qui est de l'indice de cimentation  $m$ , notre conclusion est plus nuancée à cause de la complexité du milieu poreux des argilites du COx. Néanmoins, des expériences complémentaires pourraient en assurer la validité.





## Conclusion et perspectives

Le travail réalisé durant ces trois années de thèse a permis d'avancer dans l'élaboration de méthodes non intrusives d'auscultation géo-électrique applicables aux parois du laboratoire souterrain du site de Bure. Nous nous sommes appliqués à proposer une vision cohérente du milieu poreux partiellement saturé permettant de lier différents types de transfert dans les argilites du COx (hydriques, chimiques, électriques et thermiques). Nous avons ainsi développé des modèles de diffusion ionique, de polarisation provoquée spectrale, de couplage électrocinétique et de conductivité thermique en fonction de la saturation. Ces modèles présentent l'avantage de n'utiliser qu'un petit nombre de paramètres clés pour décrire le comportement du milieu. L'intérêt principal de ce travail est d'avoir mis en évidence ces paramètres dans les lois de transferts classiques et d'avoir démontré leur interopérabilité. Ainsi, dans le cadre de l'étude de faisabilité du stockage de déchets radioactifs, les paramètres mesurés électriquement permettent de déterminer les propriétés importantes de transferts dans le milieu : coefficients de diffusion effectifs et conductivité thermique.

Il est possible de caractériser les phénomènes de transports à différentes échelles : de l'échelle microscopique, celle de l'ion (par exemple dans le cas de la modélisation moléculaire), à l'échelle macroscopique, celle de la formation géologique (par exemple en réalisant des traçages). Entre ces deux extrêmes, toutes les échelles d'études sont possibles et présentent leurs avantages et leurs inconvénients.

L'approche que nous proposons se situe à une échelle intermédiaire : nous avons considéré l'échelle d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) pour des mesures géo-électriques (du centimètre à plusieurs mètres). Les interactions solide-solution et les lois de transferts qui sont définies à l'échelle microscopiques sont prises en compte à l'échelle du VER sous forme de couplages grâce à la méthode de la prise de moyenne volumique. De même, les paramètres qui décrivent la géométrie de l'espace porale et celle de la solution qui le sature partiellement, sont déterminés à l'échelle de ce VER. Cette vision moyenne du milieu poreux permet de passer des résultats de mesures géo-électriques à certaines propriétés de transport en utilisant les modèles que nous avons développés.

Cette approche du milieu peut apparaître comme moins rigoureuse que des approches de changement d'échelle telles que des méthodes d'homogénéisation qui reposent sur des descriptions très précises des géométries et des hétérogénéités de l'échelle microscopique, ou

nécessitent parfois des hypothèses restrictives telles que la périodicité du milieu. Mais le principal intérêt de notre approche est justement de s'affranchir d'une description précise du milieu. En effet, les argilites du COx sont un milieu très complexe, donc difficile à décrire précisément et demandent souvent trop d'approximations susceptibles de fausser les résultats. Ainsi, un petit nombre de paramètres mesurés à une échelle intermédiaire (du centimètre au mètre) permettra d'obtenir des propriétés de transport moyennes du milieu correspondant à cette échelle. Plus la mesure est réalisée sur un petit volume, plus il sera possible de préciser les paramètres de transport locaux et de déterminer les hétérogénéités du milieu. Un des inconvénients de notre approche est donc la nécessité de bien discrétiser le milieu à caractériser.

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à deux méthodes géo-électriques : la Polarisation Provoquée Spectrale (PPS) et la Polarisation Spontanée (PS). La polarisation provoquée spectrale a déjà été utilisée pour caractériser l'EDZ du site du Mont Terri (Kruschwitz et Yaramanci, 2004). C'est à cette méthode que nous nous sommes le plus intéressés car elle est très complète et ses récents développements la rendent prometteuse. La polarisation spontanée, quant à elle, n'a jamais fait l'objet d'application *in situ* dans des argilites partiellement saturées. Nous avons donc réalisé un travail préliminaire pour juger de l'intérêt de son application.

La polarisation provoquée spectrale consiste à injecter un courant électrique à plusieurs fréquences dans un milieu, puis à mesurer les potentiels qui en résultent pour déterminer les phénomènes de polarisation. Il s'agit d'une extension de la méthode de la résistivité électrique au domaine fréquentiel.

Grâce au modèle de polarisation provoquée spectrale mécanistique que nous avons développé pour des roches argileuses partiellement saturées en eau (chapitre IV), il est possible de relier les phénomènes de polarisation mesurés à des propriétés intrinsèques du milieu décrites par sept paramètres. Deux paramètres sont issus des lois d'Archie modifiées : le facteur de formation  $F$  décrit la géométrie de l'espace poral, tandis que l'indice de saturation  $n$  quantifie celle de la phase liquide mouillante qui s'y trouve. Un troisième paramètre provient de la théorie de la percolation : c'est la saturation critique  $s_w^c$  en dessous de laquelle la phase liquide n'est plus continue dans l'espace poral. Les quatrième et cinquième paramètres sont liés aux interactions géochimiques à l'interface solide-solution du

milieu : le potentiel électrique moyen du milieu  $\varphi_m$  qui repose sur l'équilibre de Donnan généralisé et la densité de site dans la couche de Stern  $\Gamma^0$  telle qu'elle est définie dans le modèle de triple couche de Leroy et Revil (2004). Les deux derniers paramètres décrivent la distribution de taille des grains du milieu. Le modèle ainsi développé a été validé dans un article publié dans *Geophysical Journal International* en 2008.

Au chapitre III, nous avons développé un modèle utilisant quatre de ces paramètres pour déterminer le coefficient de diffusion ionique effectif dans un milieu poreux partiellement saturé :  $F$ ,  $n$ ,  $s_w^c$  et  $\varphi_m$ . Le modèle est présenté dans un article paru dans *Journal of Colloid and Interface Sciences* en 2008, mais il n'a pas pu être confronté à des mesures sur des échantillons d'argilites du COx non saturés en eau car il n'en existait pas encore. Par contre, ce modèle a pu être confronté à des résultats de diffusion de traceurs ioniques dans des échantillons saturés en eau. Le détail de cette application a fait l'objet d'un article paru dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* en 2009. Une très bonne cohérence a été trouvée entre les paramètres mesurés électriquement et ceux issus des données de diffusion de traceur ( $F$  et  $\varphi_m$ ). Il serait néanmoins nécessaire de confronter le modèle de diffusion ionique en milieux poreux partiellement saturés à des données expérimentales sur le COx.

Le chapitre VI de ce mémoire de thèse est consacré à la proposition d'un nouveau modèle permettant de déterminer la conductivité thermique des argilites du COx en fonction de la saturation à partir de certains de ces paramètres clés : l'indice de cimentation  $m$  (lié au facteur de formation par la première loi d'Archie,  $F = \phi^{-m}$ ), et l'indice de saturation  $n$ . Ce modèle a été testé sur des échantillons d'argilites à différents degrés de saturation et nous a permis de retrouver les mêmes valeurs pour l'indice de saturation ( $n \approx 2$ ) qu'à partir des mesures électriques. Par contre, les valeurs de l'indice de cimentation diffèrent quelque peu, ce qui pose question sur la validité de la première loi d'Archie dans les argilites du COx et ouvre le champ à de nouvelles expérimentations.

Il est intéressant de noter que les paramètres que nous considérons comme les plus importants pour caractériser les propriétés de transport du milieu ( $F$ ,  $n$ ,  $s_w^c$  et  $\varphi_m$ ) peuvent aussi être déterminés en utilisant la méthode de la résistivité électrique (méthode déjà utilisée sur l'EDZ de Mont Terri par Gibert et al., 2006).

La polarisation spontanée est une méthode de mesure passive des potentiels électriques existant dans un milieu poreux et qui sont générés, dans le cas qui nous intéresse,

par des phénomènes de couplages électrocinétiques. Les flux hydriques dans un milieu poreux chargé induisent un déplacement de charges (ions) et, ainsi, le polarisent. Dans le chapitre V de ce travail de thèse, nous avons tenté de voir s'il était intéressant d'appliquer cette méthode aux phénomènes de désaturation des argilites.

Nous nous sommes tout d'abord attachés à redéfinir le mécanisme de couplage qui génère ce signal en conditions de saturation partielle. Le modèle résultant de ce travail a été confronté à des données expérimentales et validé par la mesure du signal de polarisation spontanée lors du drainage d'une colonne de sable. Ce qui a fait l'objet d'une publication dans *Geophysical Research Letter* en 2007. Ensuite, nous avons adapté le modèle au cas de la désaturation des argilites du COx en y intégrant un modèle poromécanique issu de la littérature (Homand et al., 2004). Des mesures de perméabilités relatives à différentes saturations et le suivi du signal de polarisation spontanée d'un échantillon du COx sont présentées dans un article sous presse dans *Water Resources Research* et tendent à valider le modèle que nous proposons. Néanmoins, il est encore trop tôt pour appliquer la méthode de suivi de la polarisation spontanée *in situ* pour quantifier la désaturation sur les parois du site de Bure. Il faudrait réaliser d'avantage d'expériences sur échantillons, puis développer les outils numériques nécessaires à l'interprétation d'une cartographie des potentiels spontanés à la surface des parois du site.

Si ce travail de thèse a permis de faire progresser le développement de méthodes *in situ* non destructives pour l'étude de l'EDZ du site de Bure, il reste encore des travaux à réaliser avant de l'appliquer.

Dans un premier temps, il faudra valider le modèle de diffusion ionique en milieu poreux partiellement saturé en le confrontant à des données expérimentales, comme celles qui seront issues du projet de collaboration CEA-ANDRA (pour des saturations comprises entre 0,85 et 0,98). L'idéal serait de réaliser des mesures électriques (résistivité ou polarisation provoquée spectrale) sur les mêmes échantillons aux mêmes saturations.

Ensuite, il sera nécessaire de définir un protocole de mesures sur les parois où le réseau d'électrodes présentera un maillage suffisamment fin pour obtenir la meilleure précision possible au vu de notre modèle, tout en étant suffisamment large pour optimiser les temps de mesures et de traitement. Notre approche qui moyenne les paramètres de transport à l'échelle de l'écartement des électrodes présente là une limite physique de résolution. De plus un travail de prise en compte de la fracturation devra être mis en œuvre.

Enfin, il faudra poursuivre les expérimentations de suivi du signal de polarisation spontanée en laboratoire avant de pouvoir interpréter de façon quantitative une cartographie des parois du site de Bure.



## Références

- ANDRA (2001), Comportement Thermohydromécanique des argilites de Meuse/Haute-Marne, Effet des perturbations mécaniques et hydriques sur la conductivité thermique des argilites, Rapport interne, n°C.NT.AGEM.01-049/A.
- ANDRA (2005a), Dossier 2005 Argile - Référentiel du site de Meuse/Haute-Marne, Rapport Andra, n°C.RP.ADS.04.0022.
- ANDRA (2005b), Dossier 2005 Argile - Référentiel de comportement des radionucléides et des toxiques chimiques d'un stockage dans le Callovo-Oxfordien jusqu'à l'homme, Rapport Andra, n°C.RP.ASTR.04.0032.
- ANDRA (2005c), Dossier 2005 argile – Tome – Evolution phénoménologique du stockage géologique, Rapport ANDRA.
- ANDRA (2009), Dossier 2009 argiles – Référentiel du site de Meuse/Haute-Marne, Rapport Andra, sortie prévue en décembre 2009.
- ANTEA (2004), Projet HAVL Argile, Analyse des mesures de perméabilité réalisées sur échantillons et en forages dans l'argilite du Callovo-Oxfordien, Rapport ANDRA, n° D RP.0ANT 04-024.A.
- Appelo, C.A.J., et Wersin, P. (2007), Multicomponent diffusion modeling in clay systems with application to the diffusion of Tritium, Iodide, and Sodium in Opalinus Clay, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5002–5007.
- Appelo, C.A.J., Vinsot, A., Mettler, S., et Wechner, S. (2008), Obtaining the porewater composition of a clay rock by modeling the in- and out-diffusion of anions and cations from an in-situ experiment, *J. Contam. Hydrol.*, 101, 67–76.
- Archie, G.E. (1942), The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. AIME*, 146, 54–62.
- Arulanandan, K. (1969), Hydraulic and electrical flows in clays, *Clays and Clay Min.*, 17, 63-76.
- Balland, C., Morel, J., Armand, G., et Pettitt, W. (2009), Ultrasonic velocity survey in Callovo-Oxfordian argillaceous rock during shaft excavation, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 46(1), 69-79, doi:10.1016/j.ijrmms.2008.03.011.



- Barraclough, P.B., et Tinker, P.B. (1981), The determination of ionic diffusion coefficients in field soils I. Diffusion coefficients in sieved soils in relation to water content and bulk density, *J. Soil Sci.*, 32, 225–236.
- Bazer-Bachi, F., Tevissen, E., Descostes, M., Grenut, B., Meier, P., Simonnot, M.-O., et Sardin, M. (2005), Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration, *Phys. Chem. Earth*, 31, 517–522.
- Bazer-Bachi, F., Descostes, M., Tevissen, E., Meier, P., Grenut, B., Simonnot, M.-O., et Sardin, M. (2007), Characterization of sulphate sorption on Callovo-Oxfordian argillites by batch, column and through-diffusion experiments. *Phys. Chem. Earth*, 32, 552–558.
- 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 Resour. Res.*, 41, W12417, doi:10.1029/2005WR004202.
- Blümling, P., Bernier, F., Lebon, P., et Martin, C.D. (2007), The excavation damaged zone in clay formations time-dependent behaviour and influence on performance assessment, *Phys. Chem. Earth*, 32 588–599, doi:10.1016/j.pce.2006.04.034.
- Bolève, A., Crespy, A., Revil, A., Janod, F., Mattiuzzo J.L. (2007), Streaming potentials of granular media: Influence of the Dukhin and Reynolds numbers, *J. Geophys. Res.* 112, B08204, doi:10.1029/2006JB004673.
- Bolève, A., Revil, A., Janod, F., Mattiuzzo, J.L., et Fry, J.-J. (2009), Preferential fluid flow pathways in embankment dams imaged by self-potential tomography, *Near Surf. Geophys.*, 7, 447–462.
- Börner, F.D., et Schön, J.H. (1991), A relation between the quadrature component of electrical conductivity and the specific surface area of sedimentary rocks, *Log Anal.*, 32, 612–613.
- Börner, F., Gruhne, M. et Schön J. (1993), Contamination indications derived from electrical properties in the low frequency range, *Geophys. Prospect.*, 41, 83-98.
- Börner, F. D., Schopper, W., et Weller, A. (1996), Evaluation of transport and storage properties in the soils and groundwater zone from induced polarization measurements, *Geophys. Prospect.*, 44, 583 – 601, doi:10.1111/j.1365-2478.1996.tb00167.x.
- Bossart, P., Meier, P. M., Moeri, A., Trick, T., et Mayor, J.-C. (2002), Geological and hydraulic characterisation of the excavation disturbed zone in the Opalinus Clay of the Mont Terri Rock Laboratory, *Eng. Geol.*, 66, 19–38.

- Bossart, P., Trick, T., Meier, P. M., et Mayor, J.-C. (2004), Structural and hydrogeological characterisation of the excavation-disturbed zone in the Opalinus Clay (Mont Terri Project, Switzerland), *App. Clay Sci.* 26, 429–448, doi:10.1016/j.clay.2003.12.018.
- Bossart, P., et Thury, M. (2007), Research in the Mont Terri Rock laboratory: Quo vadis?, *Phys. Chem. Earth*, 32, 19–31, doi:10.1016/j.pce.2006.04.031.
- Bötcher, C.J.F., et Bordewijk, P. (1978), *Theory of Electric Polarization, vol. II, Dielectrics in Time-Dependent Fields*, Elsevier Science.
- Bourg, I.C. (2004), *Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques (Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite*. Ph.D. thesis, Université de Pau et des Pays d'Adour, Pau.
- Bourg, I.C., Sposito, G., et Bourg, A.C.M. (2006), Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite, *Clay. Clay Miner.*, 54, 363–374.
- Brace, W.F., Walsh, J.B., et Frangos, W.T. (1968), Permeability of granite under high pressure, *J. Geophys. Res.*, 73(6), 2225-2236.
- Brooks, R.H., et Corey, A.T. (1964), Hydraulic properties of porous media, *Hydrology Papers*, No.3, Colorado State University, Fort Collins, Colorado.
- Brusseau, M.L., Peng, S., Schnaar, G., et Costanza-Robinson, M.S. (2006), Relationships among air-water interfacial area, capillary pressure, and water saturation for a sandy porous medium, *Water Resour. Res.*, 42, W03501, doi:10.1029/2005WR004058.
- Bruggeman, D.A.G. (1935), *Ann. Phys.*, 24, 636.
- Burdine, N.T. (1953), Relative permeability calculation from pore-size distribution data, *Petr. Trans., Am. Inst. of Mining Metall. Eng.*, 198, 71–77.
- Bussian, A.E. (1983), Electrical conductance in a porous medium, *Geophysics* 48, 1258, doi:10.1190/1.1441549.
- Chapman, C.L. (1913), LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag.*, 1941-5990, 25(148), 475–481.
- Chelidze, T.L. et Guegen, Y. (1999), Electrical spectroscopy of porous rocks: a review – I. Theoretical models, *Geophys. J. Int.*, 147, 1-15.
- Clauser, C., et Huenges, E. (1995), Thermal conductivity of rocks and minerals, in: T.J. Ahrens (Ed.), *Rock Physics and Phase Relations*, AGU Reference Shelf 3, AGU, Washington, DC, 105-126.

- CNE (2006), Rapport global d'évaluation des recherches conduites dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 - Commission nationale d'évaluation des recherches sur la gestion des déchets radioactifs. Paris.
- Cole, K.S. et Cole, R.H. (1941), Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys.*, 9, 341-351.
- Colenco (2005) Laboratoire de Recherche Souterrain de Meuse/Haute-Marne. Interprétation des mesures de pression des chambres Westbay du forage EST207. Rapport Andra n° D.RP.OCPE.05.011.A
- Comas, X., et Slater, L. (2004), Low-frequency electrical properties of peat, *Water Resour. Res.*, 40, W12414, doi:10.1029/2004WR003534.
- Comparon, L. (2005), Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés, Thèse de Doctorat, Institut de Physique du Globe de Paris, Paris.
- Conca, J.L., et Wright, J. (1990), Diffusion coefficients in gravel under unsaturated conditions, *Water Resour. Res.*, 26(5):1055–1066.
- Cosenza, P., Guérin, R., et Tabbagh, A. (2003), Relationship between thermal conductivity and water content of soils using numerical modelling, *Eur. J. Soil Sci.*, 54(3), 581–588.
- Cosenza, P., Ghorbani, A., Florsch, N., et Revil, A. (2007), Effects of drying on the low-frequency electrical properties of Tournemire argillites, *Pure Appl. Geophys.*, 164, 2043–2066, doi:10.1007/s00024-007-0253-0.
- Cosenza, P., Ghorbani, A., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Jougnot, D., et Florsch, N. (2008), A physical model of the low-frequency electrical polarization of clay-rocks, *J. Geophys. Res.*, 113, B08204, doi: 10.1029/2007JB005539.
- Côté, J., et Konrad, J.-M. (2005), A generalized thermal conductivity model for soils and construction materials, *Can. Geotech. J.*, 42, 443–458.
- Coussy, O. (1991), *Mécanique des milieux poreux*, Ed. technip, Chap 4 et 5, Paris.
- Coussy, O. (2004), *Poromechanics*, John Wiley & Sons.
- Crespy, A. (2008), *Théorie de l'électrofiltration : nouveaux développements, validations expérimentales et applications à l'hydrogéologie et au volcanisme*, Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille III, Aix en Provence, France.
- Crespy A., Revil, A., Linde, N., Byrdina, S., Jardani, A., Bolève, A., et Henry, P. (2008), Detection and localization of hydromechanical disturbances in a sandbox using the self-potential method, *J. Geophys. Res.*, 113, B01205, doi: 10.1029/2007JB005042.

- Darnet, M., et Marquis, G. (2004), Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone, *J. Hydrol.*, 285, 114–124.
- Davidson, D. W., et Cole, R. H. (1950), Dielectric Relaxation in Glycerine, *J. Chem. Phys.*, 18, 1417.
- Davy, C.A., Skoczylas F., Barnichon, J.-D., et Lebon, P. (2007), Permeability of macro-cracked argillite under confinement: Gas and water testing, *Phys. Chem. Earth*, 32, 667–680.
- Delay, J., et Distinguin, M. (2004), Hydrogeological investigations in deep wells at the Meuse / Haute-Marne Underground Research Laboratory. In: Hack, R., Charlier, R. (Eds.), *Engineering geology for infrastructure planning in Europe*, Lecture Notes in Earth Sciences, 104. Springer, pp. 219-225
- Delay, J., et Cruchaudet, M. (2004), Hydraulic monitoring of low-permeability argillite at the Meuse/Haute-Marne Underground Research Laboratory. In: Hack, R., Charlier, R. (Eds.), *Engineering geology for infrastructure planning in Europe*, Lecture Notes in Earth Sciences, 104. Springer, pp. 341-346
- de Lima, O.A.L. et Sharma, M.M. (1990), A grain conductivity approach to shaly sandstones, *Geophysics*, 55, 1347-1356.
- de Lima, O. A. L., et Niwas, S. (2000), Estimation of hydraulic parameters of shaly sandstone aquifers from geoelectrical measurements, *J. Hydrol.*, 235, 12– 26, doi:10.1016/S0022-1694(00)00256-0.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M. L., Buschaert, S., Coelho, D., et Tevissen, E. (2008), Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl. Geochem.* 23, 655–677.
- de Vries, D.A. (1963) Thermal properties of soils, p. 210–235. In : W.R. Van Wijk (ed.) *Physics of plant environment*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam.
- Dewonck, S., Descostes, M., Blin, V., Tevissen, E., Radwan, J., Poinssot, C., Cartalade, A., Brisset, P., et Coelho, D. (2006), In situ diffusion experiments in Callovo-Oxfordian mudstone. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(18) A140. doi:10.1016/j.gca.2006.06.296.
- Distinguin, M., et Lavanchy, J.M. (2007), Determination of hydraulic properties of the Callovo-Oxfordian argillite at the bure site: Synthesis of the results obtained in deep boreholes using several in situ investigation techniques. *Phys. Chem. Earth*, 32, 379–392, doi:10.1016/j.pce.2006.02.056.
- Donnan, F. (1924), The theory of membrane equilibria, *Chem. Rev.*, 1, 73-90.

- Doussan, C., Jouniaux, L., et Thony, J.-L. (2002), Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils, *J. Hydrol.*, 267, 173-185.
- Dukhin, S.S. et Shilov, V.N. (1974), Dielectric phenomena and the double layer in disperse systems and polyelectrolytes, John Wiley and Sons, New York.
- Eriksen, T.E., Jansson, M., et Molera, M. (1999), Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite, *Eng. Geol.*, 54 (1-2) (1999) 231-236.
- Escoffier, S., Homand, F., et Giraud, A. (2000), Perméabilité et coefficient de Biot des argilites de MHM. In *Recherches pour le Stockage des Déchets Radioactifs à Haute Activité et à Vie Longue, Bilan des Etudes et Travaux 2000* (eds. The French Nuclear Waste Agency) pp. 206–216.
- Escoffier, S. (2002), Caractérisation expérimentale du comportement hydromécanique des argilites de Meuse/Haute-Marne, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine – Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, Nancy.
- Escoffier, S., Homand, F., Giraud, A., Hoteit, N., et Kun Su (2005), Under stress permeability determination of the Meuse/Haute-Marne mudstone, *Eng. Geol.*, 81, 329–340, doi:10.1016/j.enggeo.2005.06.020
- Farouki, O.T. (1986), Thermal properties of soils, Series on Rock and Soil Mechanics, Trans Tech Publications, vol. 11.
- Fixman, M. (1980), Charged macromolecules in external fields. I. The sphere, *J. Phys. Chem.*, 72, 5177–5186.
- Fuller, B.D. et Ward, S.H. (1970), Linear System Description of the Electrical Parameters of Rocks, *IEEE Transactions on Geoscience Electronics*, 8, 7-18.
- Gardner, W.R. (1958), Some steady-state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table, *Soil Sci.*, 85, 228-232.
- Gasc-Barbier, M., Cosenza, Ph., Ghorreychi, M. Chanchole, S., et Tessier, D. (2000), Conception d'un essai triaxial à succion contrôlée : mesure des déformations, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes*, 330, 97-103.
- Gasc-Barbier, M. (2002), Etude des mécanismes de déformation de roches argileuses profondes: Apport de la microstructure et des analyses pétrophysiques. Thèse de doctorat, Université Paris VI, France.
- Gasc-Barbier, M., Chanchole, S., et Bérest, P. (2004), Creep behavior of Bure clayey rock. *Appl. Clay Sci.* 26, 449–458.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Negrel, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassabagnere, A., et Bouchet, A. (2004), ANDRA underground research laboratory:

- interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian Formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth* 29, 55–77.
- Gaucher, E., Blanc, P., Barot, F., Braibant, G., Buschaert, S., Crouzet, C., Gautier, A., Girard, J.P., Jacquot, E., Lassin, A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A., et Altmann, S. (2006), Modeling the porewater chemistry of the Callovo-Oxfordian formation at a regional scale. *Compte Rendus Géosciences* 338 (12–13), 917–930.
- Ghorbani, A. (2007), Contribution au développement de la résistivité complexe et à ses applications en environnement, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Ghorbani, A., Camerlynck, C., Florsch, N., Cosenza, P., Tabbagh, A. et Revil, A. (2007), Bayesian inference of the Cole-Cole parameters from time and frequency-domain induced polarization, *Geophys. Prospect.*, 55(4), 589-605, doi: 10.1111/j.1365-2478.2007.00627.x.
- Ghorbani, A., Cosenza, Ph., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Florsch, N., et Jougnot, D. (2009), Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks usingspectral induced polarization: A laboratory investigation, *Appl. Clay Sci.*, 43, 493–502, doi:10.1016/j.clay.2008.12.007.
- Ghuman, B.S., et Lal, R. (1985), Thermal conductivity, thermal diffusivity and thermal capacity of some Nigerian soils, *Soil Sci.*, 139, 74–80.
- Gibert, D., Nicollin, F., Kergosien, B., Bossart, P., Nussbaum, C., Grislin-Mouëzy, A., Conil, F., et Hoteit, N. (2006), Electrical tomography monitoring of the excavation damaged zone of the Gallery 04 in the Mont Terri rock laboratory: Field experiments, modelling, and relationship with structural geology, *App. Clay Sci.*, 33, 21–34, doi:10.1016/j.clay.2006.03.008.
- Giraud, A., Giot, R., Homand, F., et Koriche A. (2007), Permeability identification of a weakly permeable partially saturated porous rock, *Transp. Porous Media*, 69(2), 259–280.
- Giraud, A., Giot, R., et Homand, F. (2009), Poromechanical Modelling and Inverse Approach of Drying Tests on Weakly Permeable Porous Rocks, *Transp Porous Med.* Doi: 10.1007/s11242-008-9229-5.
- Gouy, M. (1910), Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 457-468.
- Hanai, T. (1968), Electrical properties of emulsions. In: *Emulsion Science*, P. H. Sherman. London: Academic, p. 354-477.

- Harrington, R.F. (1968), *Field Computation by Moment Methods*, Macmillan, New York.
- Helmholtz, H. Von (1879), *Studien über elektrische Grenzschichten*. *Annalen der Physik und Chemie*, Neue Folge, 7(7), 337-382.
- Homand, F., Giraud, A., Escoffier, S., Koriche, A., et Hoxha, D. (2004), Permeability determination of a deep argillite in saturated and partially saturated conditions, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 47, 3517–3531.
- Hopmans, J.W., et Dane, J.H. (1986), Thermal conductivity of two porous media as a function of water content, temperature and density, *Soil Sci.*, 142, 187–195.
- Hördt, A; Blaschek, R., Kemna, A., et Zisser, N. (2007), Hydraulic conductivity estimation from induced polarisation data at the field scale - the Krauthausen case history, *J. Appl. Geophys.*, 62, 33–46, doi:10.1016/j.jappgeo.2006.08.001.
- Hsieh, P.A., Tracy, J.V., Neuzil, C.E., Bredehoeft, J.D., et Silliman, S.E. (1981), A transient laboratory method for determining the hydraulic properties of 'tight' rocks – I. Theory. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.*, 18, 245-252.
- Hunt, A.G., et Ewing, R.P. (2003), On the vanishing of solute diffusion in porous media at a threshold moisture content, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67, 1701–1702.
- IEER (2006) Examen critique du programme de recherche de l'ANDRA pour déterminer l'aptitude du site de Bure au confinement géologique des déchets à haute activité et à vie longue - Rapport final préparé par l'Institut pour la recherche sur l'énergie et l'environnement (IEER) pour Le Comité local d'information et de suivi, L'Institut pour la recherche sur l'énergie et l'environnement, Takoma Park, Maryland, USA, 309 p.
- Jardani, A., Revil, A., Bolève, A., Dupont, J.P., Barrash, W., Malama, B. (2007) Tomography of groundwater flow from self-potential (SP) data, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L24403, doi:10.1029/2007GL031907.
- Johansen, O. (1975), *Thermal conductivity of soils*, these de doctorat, Norwegian Univ. of Science and Technol., Trondheim.
- Jougnot, D., Revil, A., et Leroy, P. (2009), Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 2712-2726 doi:10.1016/j.gca.2009.01.035.
- Jougnot, D., Ghorbani, A., Revil, A., Leroy, P., et Cosenza, P. (2010), Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: A mechanistic approach, *Geophys. J. Int.*, 180, 210–224, doi: 10.1111/j.1365-246X.2009.04426.x.
- Jougnot, D., et Revil, A. (2010), Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 14, 91–98.

- Jougnot, D., Revil, A., Lu, N., et Wayllac, A. (sous presse) Transport properties of clay-rocks in partially saturated conditions. Theory and application to the Calloxo-Oxfordian clay-rock, sous presse dans *Water Resour. Res.*
- Jouniaux, L., et Pozzi, J.P. (1995), Streaming potential and permeability of saturated sandstones under triaxial stress – Consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes, *J. Geophys. Res.*, 100 (B6), 10197-10209.
- Keller, G.V. (1988), Rock and Mineral Properties, in Nabighian, M.N., Ed., *Electromagnetic Methods in Applied Geophysics*, 1, Theory, Soc. of Expl. Geophys., 13-51.
- Kim, H.T., Suk, T. W., Parks, S.H., et Lee, C. S. (1993), Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density, *Waste Manage.*, 13, 303-308.
- Klute, A., et Letey, J. (1958), The dependence of ionic diffusion on the moisture content of non-adsorbing porous media. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 22: 213–215.
- Kruschwitz, S., et Yaramanci, U. (2004), Detection and characterization of the disturbed rock zone in claystone with the complex resistivity method, *J. Appl. Geophys.*, 57, 63–79,
- Leroy, P., et Revil, A. (2004), A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 270(2), 371–380.
- Leroy, P. (2005), Transport ionique dans les argiles. Influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de Bure (Meuse/Haute-Marne). Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, Aix En Provence, France.
- Leroy, P., Revil, A., et Coelho, D. (2006) Diffusion of ionic species in bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 296(1), 248–255.
- Leroy, P., Revil, A., Altmann, S., et Tournassat, C. (2007), Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(5), 1087–1097. doi:10.1016/j.gca.2006.11.009.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P., et Ghorbani, A. (2008), Spectral induced polarization of water-saturated packs of glass beads, *J. Colloid Interface Sci.*, 321, 103–117, doi:10.1016/j.jcis.2007.12.031.
- Leroy, P., et Revil, A. (2009), Spectral induced polarization of clays and clay-rocks, *J. Geophys. Res.*, 114, B10202, doi:10.1029/2008JB006114.
- Lesmes, D. P., et Morgan, F. D. (2001), Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks, *J. Geophys. Res.*, 106, 13,329 – 13,346, doi:10.1029/2000JB900402.
- Lim, P.C., Barbour, S.L., et Fredlund, D.G. (1998) The influence of degree of saturation on the coefficient of aqueous diffusion, *Can. Geotech. J.*, 35: 811–827.



- Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthäi, S., Arora, T., Renard, D., et Doussan, C. (2007), Streaming current generation in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34(3), L03306. doi: 10.1029/2006GL028878.
- Loke, M., et Barker, R. (1995), Least-squares deconvolution of apparent resistivity pseudosections, *Geophysics*, 60 (6), 1682–1690.
- Loke, M., et Barker, R. (1996), Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method, *Geophys. Prospec.*, 44, 131– 152.
- Lu, S., Ren, T., Gong, Y., et Horton, R. (2007), An improved model for predicting soil thermal conductivity from water content at room temperature,
- Luo, Y., et Zhang, G. (1998), *Theory and Application of Spectral Induced Polarization*, Geophysical Monograph Series.
- Martys, N.S. (1999), Diffusion in partially-saturated porous materials, *Mater. Struct.*, 32, 555-562.
- Maßmann, J., Uehara, S., Rejeb, A., Millard, A. (2009), Investigation of desaturation in an old tunnel and new galleries at an argillaceous site, *Environ Geol*, 57, 1337–1345, doi:10.1007/s00254-008-1438-2.
- Matray, J.M., Savoye, S., Cabrera, J. (2007), Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France), *Eng. Geol.*, 90, 1–16, doi:10.1016/j.enggeo.2006.09.021.
- Maxwell, J.C. (1891), *Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. 2., 2nd ed., Clarendon, Oxford.
- Melkior, T., Mourzagh, D., Yahiaoui, S., Thoby, D., Alberto, J. C., Brouard, C., et Michau, N. (2004), Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species. *Appl. Clay Sci.*, 26, 99–107.
- Melkior, T., Yahiaoui, S., Motellier, S., Thoby, D., et Tevissen, E. (2005), Cesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples. *Appl. Clay Sci.*, 29, 172–186.
- Melkior, T., Yahiaoui, S., Thoby, D., Motellier, S., et Barthes, V. (2007), Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Phys. Chem. Earth*, 32, 453–462.
- Mendelson, K.S., et Cohen, M.H. (1982), The effect of grain anisotropy on the electrical properties of sedimentary rocks, *Geophysics*, 47(2), 257-263.
- Millard, A., Maßmann, J., Rejeb, A., et Uehara, S. (2009), Study of the initiation and propagation of excavation damaged zones around openings in argillaceous rock, *Environ. Geol.*, 57, 1325–1335, doi:10.1007/s00254-008-1518-3.

- Moldrup, P., Olesen, T., Komatsu, T., Schjønning, P. et Rolston, D.E. (2001), Tortuosity, Diffusivity, and Permeability in the Soil Liquid and Gaseous Phases, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 613–623.
- Molera, M., et Eriksen, T. (2002), Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  and  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling, *Radiochim. Acta*, 90, 753–760.
- Montès, H.G., Duplay, J., Martinez, L., Escoffier, S., et Rousset, D. (2004), Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions, *App. Clay Sci.*, 25, 187–194, doi:10.1016/j.clay.2003.10.004.
- Mualem, Y. (1976), A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.*, 12: 513–522.
- Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P., et Uusheimo, K. (1988), Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite. In *Scientific Basis of Nuclear waste Management XII* (Eds. Lutze W. and Erwing R.C.), Materials Research Society, Pittsburg, PA, 743-748.
- Muurinen, A. (1994), Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite. VTT Publication 168, Espoo Technical Centre, Finland.
- Naudet, V., Revil, A., Rizzo, E., Bottero, J.-Y., et Bégassat, P. (2004), Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations, *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(1), 8–22.
- Neuzil, C.E., Cooley, C., Silliman, S.E., Bredehoeft, J.D., et Hsieh, P.A. (1981), A transient laboratory method for determining the hydraulic properties of 'tight' rocks – II. Application, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.*, 18, 253-258.
- Nicollin, F., Gibert, D., Bossart, P., Nussbaum, Ch., et Guervilly, C. (2008), Seismic tomography of the Excavation Damaged Zone of the Gallery 04 in the Mont Terri Rock Laboratory, *Geophys. J. Int.*, 172, 226–239, doi: 10.1111/j.1365-246X.2007.03615.x.
- OCDE (2006) *Sûreté du stockage géologique de déchets radioactifs HAVL en France - Examen international par des pairs du « Dossier 2005 Argile » concernant le stockage dans la formation du Callovo-Oxfordien*, 6179, edt OCDE, coll. « Gestion des déchets radioactifs », Paris, 81 p.
- O'Konski, C.T. (1960), Electric properties of macromolecules, V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes, *J. Phys. Chem.*, 64 (5), 605–619.
- Olesen, T., Moldrup, P., Henriksen, K. et Petersen, L.W. (1996), Modeling diffusion and reaction in soils: IV. New models for predicting ion diffusivity, *Soil Sci.*, 161, 633–645.

- Olhoeft, G.R. (1979), Electrical properties, in Initial Reports on the Petrophysics Laboratory, U.S. GeolSurv. Circ., 789, 1-25.
- Olsen, S.R., et Kemper, W.E. (1968), Movement of nutrients to plant roots. *Advances in Agronomy*, 20, 91–151.
- Parkhurst, D.L., et Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Pelton, W.H., Ward, S.H., Hallof, P.G., Sill, W.R., et Nelson, P.H. (1978), Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multifrequency IP, *Geophysics*, 43(3), 588-609.
- Pelton, W.H., Sill, W.R., et Smith, B.D. (1983), Interpretation of Complex Resistivity and Dielectric Data, Part I, *Geophysical Trans.*, 29, 4, 297-330.
- Pengra, D.B., Li, S.X., et Wong, P.-Z. (1999), Determination of rock properties by low-frequency AC electrokinetics, *J. Geophys. Res.*, 104(B12), 29,485-29,508.
- Pham, Q.T. (2006), Effets de la désaturation et de la resaturation sur l'argilite dans les ouvrages souterrains, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Paris, France.
- Pham, Q.T., Vales, F., Malinsky, L., Nguyen Minh, D., et Gharbi, H. (2007), Effects of desaturation–resaturation on mudstone, *Phys. Chem. Earth*, 32, 646–655.
- Pocachard, J., Duding, B., Beaudoin, G., Launay, M., Thoby, D. et Mourzagh, D. (1997), Coefficients de diffusion et de permeation d'eau à travers 8 échantillons du site Meuse. Forage EST 104. Rapport Andra n° D.RP.3CEA.97.004
- Popp, T., Salzer, K., et Minkley, W. (2008), Influence of bedding planes to EDZ-evolution and the coupled HM properties of Opalinus Clay, *Phys. Chem. Earth*, 33, S374–S387, doi:10.1016/j.pce.2008.10.018.
- Porter, L.K., Kemper, W.D., Jackson, R.D., et Stewart, B.A. (1960), Chloride diffusion in soils as influenced by moisture content, *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 24: 460–463.
- Rejeb, A, et Cabrera, J (2004), DECOVALEX-THMC, Description for Task C, Excavation Disturbed Zone (EDZ) in the argillaceous Tournemire site (France). Technical report, Institute of Radioprotection and Nuclear Safety (IRSN), France.
- Ren, T., Noborio, K., et Horton, R. (1999), Measuring soil water content, electrical conductivity and thermal properties with a thermotime domain reflectometry probe, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 450–457.

- Revil, A., Cathles, L.M., Losh, S., et Nunn, J.A. (1998), Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications, *J. Geophys. Res.*, 103(B10), 23,925-23,936.
- Revil, A. (1999), Ionic Diffusivity, Electrical Conductivity, Membrane and Thermoelectric Potentials in Colloids and Granular Porous Media: A Unified Model, *J. Colloid Interf. Sci.*, 212, 503-522.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L.M., et Manhardt, P. (1999), Streaming potential in porous media. 2. Theory and application to geothermal systems, *J. Geophys. Res.*, 104(B9), 20,033– 20,048.
- Revil, A. (2000), Thermal conductivity of unconsolidated sediments with geophysical applications, *J. Geophys. Res.*, 105(B7), 16,749-16,768.
- Revil, A., Hermitte, D., Spangenberg, E., et Cochémé, J.J. (2002), Electrical properties of zeolitized volcanoclastic materials, *J. Geophys. Res.*, 107(B8), 2168, doi:10.1029/2001JB000599.
- Revil, A., et Cerepi, A. (2004), Streaming potential in two phase flow condition, *Geophys. Res. Lett.*, 31(11), L11605, doi:1029/2004GL020140.
- Revil, A., et Leroy, P. (2004), Constitutive equations for ionic transport in porous shales, *J. Geophys. Res.*, 109, B03208, doi:10.1029/2003JB002755.
- Revil, A., Leroy, P., et Titov, K. (2005), Characterization of transport properties of argillaceous sediments: Application to the Callovo-Oxfordian argillite, *J. Geophys. Res.*, 110, B06202, doi:10.1029/2004JB003442.
- Revil, A., et Linde, N. (2006), Chemico-electromechanical coupling in microporous media, *J. Colloid Interface Sci.*, 302, 682– 694.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., et Finsterle, S. (2007), Electrokinetic coupling in unsaturated porous media, *J. Colloid Interface Sci.*, 313(1), 315-327, 10.1016/j.jcis.2007.03.037.
- Revil, A., et Jougnot, D. (2008), Diffusion of ions in unsaturated porous materials, *J. Colloid Interface Sci.* 319(1), 226-235, doi: 10.1016/j.jcis.2007.10.041.
- Romkens, M.J.M., et Bruce, R.R. (1964), Nitrate diffusivity in relation to moisture content of non-adsorbing porous media. *Soil Sci.*, 98: 332–337.
- Rowell, D.L., Martin, M.W., et Nye, P.H. (1967) The measurement and mechanism of ion diffusion in soils. III. The effect of moisture content and soil solution concentration on the self diffusion of ions in soils, *J. Soil Sci.*, 18, 204–222.
- Sammartino, S. (2001), Construction d'un modèle conceptuel de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure, Rapport Andra n° D.RP.0ERM.01.018.

- Sato, H., Yui, M., et Yoshikawa, H. (1995), Diffusion behaviour for Se and Zr in sodium bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, 269-276.
- Scott, J.B.T., et R.D. Barker (2003), Determining pore-throat size in Permo-Triassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*, 30(9), 1450, doi:10.1029/2003GL016951.
- Scott, J.B.T. (2006), The origin of the observed low-frequency electrical polarization in sandstones, *Geophysics*, 71(5), G235– G238, doi:10.1190/1.2258092.
- Schurr, J.M. (1964), On the theory of the dielectric dispersion of spherical colloidal particles in electrolyte solution, *J. Phys. Chem.*, 68, 2407-2413.
- Schuster, K., Alheid, H.-J., et Böddenerr, D. (2001), Seismic investigation of the Excavation damaged zone in Opalinus Clay, *Eng. Geol.* 61, 189-197.
- Schwarz, G. (1962), A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution, *J. Phys. Chem.*, 66, 2636-2642.
- Sen, P.N., Scala, C., et Cohen, M.H. (1981), A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads, *Geophysics*, 46, 781-795.
- Sen, P.N. (1989), Unified model of conductivity and membrane potential of porous media, *Phys. Rev. B*, 39(13), 9508-9517.
- Shao, H., Schuster, K., Sönnke, J., et Bräuer, V. (2008), EDZ development in indurated clay formations – In situ borehole measurements and coupled HM modeling, *Phys. Chem. Earth*, 33, S388–S395, doi:10.1016/j.pce.2008.10.031.
- Shante, V.K.S., et Kirkpatrick, S. (1971), An introduction to percolation theory, *Adv. Phys.*, 20(85), 325–357.
- Sheffer, M.R. (2007), Forward modeling and inversion of streaming potential for the interpretation of hydraulic conditions from self-potential data, Ph-D Thesis, the University of British Columbia, Canada.
- Singh, D.N. & Devid, K. 2000. Generalized relationships for estimating soil thermal resistivity. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 22, 133–143.
- Slater, L., Ntarlagiannis, D., et Wishart, D. (2005), On the relationship between induced polarization and surface area in metal-sand and claysand mixtures, *Geophysics*, 71(2), A1– A5, doi:10.1190/1.2187707.
- Smoluchowski, M. (1903), Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs, *Bull. Int. Acad. Sci. Crac*, 8, 182–200.
- So, H.B., et Nye, P.H. (1989) The effect of bulk density, soil water content and soil type on the diffusion of chloride in soil, *J. Soil Sci.*, 40, 743–749.

- Somerton, W.H. (1992), Thermal properties and temperature-related behavior of rock/fluid systems, Elsevier Sci., New York.
- Sposito, G. (1981), The thermodynamics of soil solutions, Oxford Clarendon Press, London.
- Stern, O. (1924), The theory of the electrolytic double-layer, *Z. Elektrochem*, 30, 508.
- Sill, W. R. (1983), Self-potential modeling from primary flows, *Geophysics*, 48, 76– 86.
- Suski, B. (2005), Caractérisation et suivi des écoulements hydriques dans les milieux poreux par la méthode du Potentiel Spontané, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, Aix en provence, France.
- Suski, B., Revil, A., Titov, K., Konosavsky, P., Voltz, M., Dagès, C., et Huttel, O. (2006), Monitoring of an infiltration experiment using the self-potential method, *Water Resour. Res.*, 42, W08418, doi:10.1029/ 2005WR004840.
- Thony, J.-L., Morat, P., Vachaud, G., et Le Mouel, J.-L. (1997), Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soil water flux, *C. R. de l'Académie des Sciences de Paris (II)*, 325, 317-321.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Lassin, A., Blanc, P., et Gaucher, E.C. (2007), Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(5), 1098-1114.
- Tsang, C.-F., Bernier, F., et Davies, C. (2005), Geohydromechanical processes in the Excavation Damaged Zone in crystalline rock, rock salt, and indurated and plastic clays—in the context of radioactive waste disposal, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 42, 109–125, doi:10.1016/j.ijrmms.2004.08.003.
- Vachaud G., M. Vauclin (1975), Comments on a numerical model based on coupled one-dimensional Richards and Boussinesq equations, *Water Resour. Res.* 11 (3) 506–509.
- Valès, F., Nguyen Minh, D., Gharbi, H., et Rejeb, A. (2004), Experimental study of the influence of the degree of saturation on physical and mechanical properties in Tournemire shale (France), *Appl. Clay Sci.*, 26, 197–207.
- Vanhala, H., (1997), Laboratory and field studies of environmental and exploration applications of the spectral induced polarization (SIP) method, PhD thesis, Geological survey of Finland.
- Van Brakel, J., et Heertjes, P. M. (1974), Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity, and a constrictivity factor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17, 1093-1103.

- Van Genuchten, M.Th. (1980), A closed-phase mixture model of liquids-gas flow and heat transfer in capillary porous media, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 892-898.
- Van Voorhis, G.D., Nelson, P.H., et Drake, T.L. (1973) Complex resistivity spectra of porphyry copper mineralization, *Geophysics*, 38, 49–60.
- Vinegar, H.J., et Waxman, M.H. (1984), Induced polarization of shaly sands, *Geophysics*, 49, 1267–1287.
- Wagner, K.W. (1924), Erklärung der Dielectrischen Nachwirkungsvorgänge auf grund Maxwellscher vorstellungen, *Archiv. Electrotechnik.*, 2, 371-381.
- Warncke, D.D., et Barber, S.A. (1972) Diffusion of zinc in soil: I. The influence of soil moisture, *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 36, 39–42.
- Waxman, M.H., et Smits, L.J.M. (1968), Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *SPE J.*, 8, 107-122.
- Weller, A., Seichter, M., et Kampke, A (1996), Induced-polarization modeling using complex electrical conductivities, *Geophys. J. Int.*, 127, 387–398.
- Wileveau, Y., et Bernier, F. (2008), Similarities in the hydromechanical response of Callovo-Oxfordian clay and Boom Clay during gallery excavation, *Phys. Chem. Earth*, 33, S343–S349, doi:10.1016/j.pce.2008.10.033.
- Woodside, W., et Messmer, J.H. (1961), Thermal conductivity of porous media, I. Unconsolidated sands, *J. App. Phys.*, 32, 1688–1699.
- Yang, C., Dabros, T., Li, D., Czarnecki, J., et Masliyah, J.H. (2001), Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method, *J. Colloid Interface Sci.*, 243, 128-135.
- Zhang, C.-L., et Rothfuchs, T. (2008), Damage and sealing of clay rocks detected by measurements of gas permeability, *Phys. Chem. Earth*, 33, S363–S373, doi:10.1016/j.pce.2008.10.013.
- 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, *Meas. Sci. Technol.*, 19, doi:10.1088/0957-0233/19/10/105603.

## Annexe A

Cette annexe, divisée en deux parties présente deux articles publiés dans le cadre de la thèse financée par l'ANDRA mais dont ma contribution à été moindre. Ces deux articles proposent néanmoins des compléments utiles pour l'approfondissement de certains points sur lesquels reposent ce mémoire, ou encore d'autres points simplement évoqué pour ne pas alourdir le corps du texte.

### **A.1. Présentation de l'article Revil et al. (2007)**

La première partie de cette annexe est constituée de l'article Revil et al. (2007) publié dans *Journal of Colloid and Interface Sciences* sur le développement d'une théorie des couplages électrocinétiques dans les milieux poreux non saturés.

Ce travail présente une sorte d'extension du modèle proposé par Revil et Linde (2006) à la saturation partielle. Suivant la même méthode que ce précédent article, Revil et al. (2007) présentent les équations à l'échelle locale, puis utilisent la prise de moyenne volumique pour obtenir les équations à l'échelle macroscopique. L'utilisation du modèle d'équilibre de Donnan généralisé à un électrolyte multi-ionique permet de prendre en compte les effets d'interface solide-solution, tandis que les effets de l'interface air-solution sont négligés de la même manière que dans Linde et al. (2007) (Chapitre V). Les paramètres permettant de quantifier la géométrie de l'espace poral et de la phase fluide sont ceux de l'approche de l'Archie (1942) : le facteur de formation,  $F$ , et l'indice de saturation,  $n$ . Les phénomènes de percolation dans le milieu sont pris en compte par un paramètre de saturation critique,  $s_w^c$ . Cette approche permet de définir un modèle de conductivité électrique pour les milieux partiellement saturés qui est utilisé dans les chapitres IV et V. La suite de l'article propose des simulations numériques et des applications à des mesures de coefficients de couplage électrocinétique sur des échantillons de dolomites.



## Electrokinetic coupling in unsaturated porous media

A. Revil<sup>a,\*</sup>, N. Linde<sup>b</sup>, A. Cerepi<sup>c</sup>, D. Jougnot<sup>a,d</sup>, S. Matthäi<sup>e</sup>, S. Finsterle<sup>f</sup>

<sup>a</sup> CNRS-CEREGE-IRD, Université Paul Cézanne, Hydrogéophysique et Milieux Poreux, Aix-en-Provence, France

<sup>b</sup> Swiss Federal Institute of Technology, Institute of Geophysics, Zurich, Switzerland

<sup>c</sup> Institut EGID, Université Michel de Montaigne Bordeaux III, Pessac, France

<sup>d</sup> ANDRA, Chatenay-Malabry, France

<sup>e</sup> Imperial College, Department of Earth Science and Engineering, London, UK

<sup>f</sup> Lawrence Berkeley National Laboratory, Earth Sciences Division, Berkeley, CA, USA

Received 27 February 2007; accepted 17 March 2007

Available online 16 May 2007

### Abstract

We consider a charged porous material that is saturated by two fluid phases that are immiscible and continuous on the scale of a representative elementary volume. The wetting phase for the grains is water and the nonwetting phase is assumed to be an electrically insulating viscous fluid. We use a volume-averaging approach to derive the linear constitutive equations for the electrical current density as well as the seepage velocities of the wetting and nonwetting phases on the scale of a representative elementary volume. These macroscopic constitutive equations are obtained by volume-averaging Ampère's law together with the Nernst–Planck equation and the Stokes equations. The material properties entering the macroscopic constitutive equations are explicitly described as functions of the saturation of the water phase, the electrical formation factor, and parameters that describe the capillary pressure function, the relative permeability functions, and the variation of electrical conductivity with saturation. New equations are derived for the streaming potential and electro-osmosis coupling coefficients. A primary drainage and imbibition experiment is simulated numerically to demonstrate that the relative streaming potential coupling coefficient depends not only on the water saturation, but also on the material properties of the sample, as well as the saturation history. We also compare the predicted streaming potential coupling coefficients with experimental data from four dolomite core samples. Measurements on these samples include electrical conductivity, capillary pressure, the streaming potential coupling coefficient at various levels of saturation, and the permeability at saturation of the rock samples. We found very good agreement between these experimental data and the model predictions.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Electro-osmosis; Streaming potential; Stokes equation; Nernst–Planck equation; Porous media; Clay; Saturation; Capillary pressure

### 1. Introduction

In a recent paper, Revil and Linde [1] derived linear constitutive equations of transport for a multicomponent electrolyte saturating a porous material that undergoes reversible deformation. They used the excess of electrical charge in the pore space to model electrokinetic processes, rather than the zeta potential, as traditionally done by most authors. Modeling based on the excess of charge has also been used to study the diffusion of ionic species in bentonite and clay rocks and to understand the

streaming potential signals in the Callovo-Oxfordian clay rock of the Paris basin [2,3].

The model of Revil and Linde [1] was restricted to fully water-saturated materials. In this paper, we extend the electrokinetic part of their model to unsaturated porous materials under two-phase flow conditions. We neglect the filtering effect associated with the transport of the ionic species; i.e., we model only the electrical current density and the seepage velocities of the wetting and nonwetting phases. We assume that the wetting phase for the solid is water and that the nonwetting phase is insulating (e.g., air or oil) and immiscible with the former. Both phases are assumed to be continuous at the scale of a representative elementary volume of the porous material.

There are many applications where models of electrokinetic processes that occur in unsaturated porous media are needed.

\* Corresponding author. Also at CNRS-ANDRA/GDR FORPRO 0788, France, and Colorado School of Mines, CO, USA.

E-mail address: [revil@cerege.fr](mailto:revil@cerege.fr) (A. Revil).

In geosciences, examples include water transport in unsaturated parts of the porous soils [4–6], monitoring of the oil/water interface in reservoir engineering [7,8], remediation (by electro-osmotic pumping) of soils contaminated with non-aqueous-phase liquids (NAPLs) [9,10], monitoring of CO<sub>2</sub> sequestration in the ground, healing of cracks of unsaturated clay rocks by electro-osmotic pumping in civil engineering, and the study of diffusion of ionic species in unsaturated clay rocks used as host formations for long-term storage of toxic wastes. To the best of our knowledge, our model is the first rigorous attempt to derive the governing equations that describe the effect of water saturation upon streaming potential and electro-osmosis. A less rigorous derivation of the governing equation for streaming potentials in unsaturated media was recently presented by Linde et al. [11], who also compared laboratory experiments from a primary drainage experiment in a saturated sand column to the new theory developed in the present paper.

This paper is organized as follows. In Section 2, we present the reference state of an unsaturated porous material at rest in thermodynamic equilibrium. In Section 3, we describe the local equations (the Nernst–Planck equation, Ampère’s law, and the Stokes equations) that govern transport of each fluid phase and electrical charges through the connected porous medium. In Section 4, we volume-average these local equations on the scale of a representative elementary volume. The final constitutive and continuity equations are summarized in Section 5. Hysteresis of the streaming potential coupling coefficient is illustrated in Section 6 by simulating a synthetic primary drainage and imbibition experiment. In Section 7, the predicted variation of the streaming potential coupling coefficients for different water saturations is compared with a set of experimental data from dolomite rock samples.

**2. The reference state**

We consider a charged stress-free porous material, where the surface of the grains has a fixed electrical charge. This fixed charge is counterbalanced by a countercharge located in the water-saturated portion of the pore space (Fig. 1). The charged porous medium is assumed to be under thermodynamic equilibrium conditions. The porous material is saturated with two immiscible phases, a wetting phase (assumed to be water) and a nonwetting phase (assumed to be an electrically insulating phase, such as air or oil). The water phase is assumed to be in thermodynamic equilibrium with an infinite reservoir of ions. This reservoir of ions includes  $N$  different species (possibly including nonionic species). The saturation of the water phase is defined by  $s_w^0 = V_w^0/V$ , where  $V_w^0$  (in m<sup>3</sup>) denotes the volume of the water phase in the representative elementary volume  $V$  (in m<sup>3</sup>). In the reference state, the volumetric fractions of wetting (w) and nonwetting phases (n) with respect to the pore volume are written  $s_w^0$  and  $s_n^0$ , respectively. As only two fluids are present, we have the saturation condition

$$s_w^0 + s_n^0 = 1. \tag{1}$$

The water content in the reference state is  $\theta_0 = s_w^0 \phi$ , where  $\phi$  is the porosity.

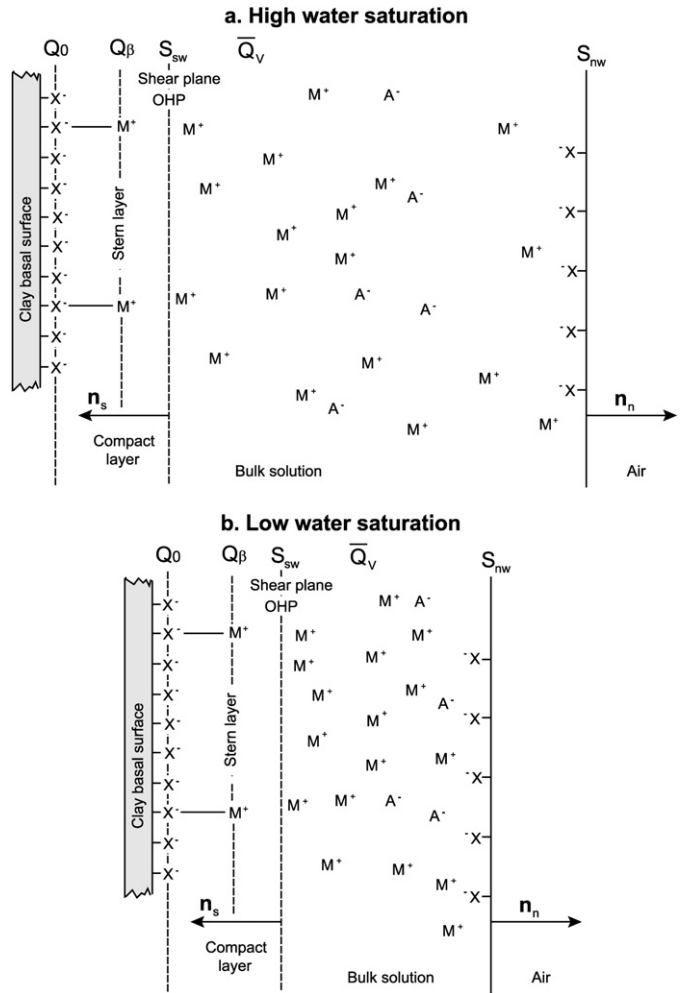


Fig. 1. Sketch of the distribution of the ionic species in the pore space of a charged porous medium. The Stern layer of sorbed counterions is considered to be part of the solid. We denote by  $\bar{Q}_V = \bar{Q}_{V,sat}/s_w$  the volumetric charge density of the pore space, and by  $\mathbf{n}_s$  and  $\mathbf{n}_n$  the unit vectors normal to the solid/water interface and to the water/air interface, respectively. We denote the metal counterions as  $M^+$  and the co-ions as  $A^-$ . The surface sites of both the solid/water and water/air interfaces are negatively charged and  $X^-$  corresponds to the negative sites. (a) At high water saturations, the excess charge density of the pore water is relatively low. (b) At low water saturations, the counterions are packed in a smaller volume and therefore the effective excess charge density of the pore water is higher.

The charge density  $\bar{Q}_{V,sat}$  (in C m<sup>-3</sup>) is defined as the excess of charge per unit pore volume at full water saturation [11–13]. We neglect the charge density that is associated with the interface between the wetting and the nonwetting phases, since it is small in comparison with the charge density associated with the pore water–solid interface [11]. The charge density  $\bar{Q}_{V,sat}$  is related to the concentration of species  $i$  per unit volume of water  $\bar{C}_i^0$  by the relationship

$$\sum_{i=1}^N q_i \bar{C}_i^0 = \bar{Q}_{V,sat}/s_w^0, \tag{2}$$

where  $\bar{Q}_{V,sat}/s_w^0$  represents the excess of electrical charge per unit volume of water and  $q_i$  is the charge (in C) of the ionic species  $i$ . This means that the smaller the water saturation, the

higher the volumetric charge density in the water-saturated pore space of the medium (see Fig. 1). The charge balance condition in the porous medium, prior to any disturbance, is

$$\frac{\bar{Q}_{V,\text{sat}}}{s_w^0} + \frac{1}{V_w^0} S_{\text{sw}} Q_s^0 = 0, \quad (3)$$

where  $Q_s$  is the total surface charge density (in  $\text{C m}^{-2}$ ) at the solid–water interface. This charge density consists of the fixed charge density of the solid surface of the solid and the charge density of the Stern layer (see Fig. 1). In Eq. (3),  $S_{\text{sw}}$  (in  $\text{m}^2$ ) denotes the surface area of the solid–water interface and  $V_w^0$  (in  $\text{m}^3$ ) denotes the volume of the water phase in the representative elementary volume. The solid and the nonwetting phases are assumed to be electrical insulators. However, because we include the Stern layer as part of the solid phase (Fig. 1), the surface of the solid is conductive and is responsible for the so-called “surface conductivity” (e.g., [14,15]).

The ionic concentrations in the pore water of the medium obey the Boltzmann distributions (e.g., [2]),

$$\bar{C}_i^0 = C_i^0 \exp\left(-\frac{q_i \bar{\varphi}_0}{k_B T}\right), \quad (4)$$

where  $C_i^0$  is the average concentration of species  $i$  in the infinite reservoir of ions in local equilibrium with the pore water contained in the charged porous medium,  $\bar{\varphi}_0$  (in V) is the mean electrical potential in the water phase,  $k_B$  is the Boltzmann constant ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ), and  $T$  is the absolute temperature of the medium (in K). The osmotic pressure in the water phase is defined by

$$\pi_0 = \bar{p}_w^0 - p_w^0, \quad (5)$$

where  $\bar{p}_w^0$  is the pressure of the wetting phase (in Pa) and  $p_w^0$  is the pressure of the infinite reservoir of ions (in Pa). The osmotic pressure is given by (e.g., [1,2])

$$\pi_0 \approx k_B T \sum_{i=1}^N (\bar{C}_i^0 - C_i^0). \quad (6)$$

The osmotic pressure is given by [1]

$$\pi_0 = -k_B T \sum_{i=1}^N C_i^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{q_i \bar{\varphi}_0}{k_B T}\right) \right], \quad (7)$$

where Eq. (7) results from Eqs. (5) and (6). From Eqs. (2) and (4), the bulk charge density is given by

$$\bar{Q}_{V,\text{sat}} = s_w^0 \sum_{i=1}^N q_i C_i^0 \exp\left(-\frac{q_i \bar{\varphi}_0}{k_B T}\right). \quad (8)$$

Solving Eq. (8) for the mean electrical potential in the pore space given the charge density  $\bar{Q}_{V,\text{sat}}$  and the concentration of the ions in the ionic reservoir implies that the strength of the electrical potential  $\bar{\varphi}_0$  increases when the water saturation decreases. In turn, an increase of the mean potential in Eq. (7) implies an increase of the osmotic pressure in the wetting phase.

The local electrical field in the pore water,  $\mathbf{E}_w^0 = -\nabla \bar{\varphi}_0$ , is mainly tangential to the surface of the grain surface ( $\mathbf{n}_s \times$

$\mathbf{E}_w^0 = 0$ ), where  $\mathbf{n}_s$  is the unit vector normal to  $S_{\text{sw}}$  and is directed from the water to the solid phase. In the thermostatic state, there is no gradient of the electrochemical potentials of the ions in the pore space; i.e.,

$$k_B T \nabla \bar{C}_i^0 + q_i \bar{C}_i^0 \mathbf{E}_w^0 = 0. \quad (9)$$

The equilibrium capillary pressure is defined by  $p_c^0 = p_n^0 - (p_w^0 - \pi_0)$  and it is a function of the water saturation.

### 3. Local equations

We now consider the nonequilibrium situation in which the water and the nonwetting phases are moving through the porous medium. We first present the local constitutive equations in each phase,  $\xi \in \{s, w, n\}$ , where s, w, and n represent the solid, wetting, and nonwetting phases, respectively.

#### 3.1. Ampère’s law

In the quasi-static limit of the Maxwell equations, the local Ampère’s law is

$$\nabla \times \mathbf{H}_\xi = \mathbf{j}_\xi, \quad (10)$$

where  $\mathbf{H}$  is the magnetic field (in  $\text{A m}^{-3}$ ),  $\mathbf{B}_\xi = \mu_\xi \mathbf{H}_\xi$  is the magnetic induction vector, expressed in Tesla,  $\mu_\xi$  is the magnetic permeability in  $\text{H m}^{-1}$ , and  $\mathbf{j}_\xi$  is the current density in each phase (in  $\text{A m}^{-2}$ ). The current density in the water phase  $\mathbf{j}_w$  (in  $\text{A m}^{-2}$ ) is determined from the Nernst–Planck equation,

$$\mathbf{j}_w = \sum_{i=1}^N q_i \left[ -k_B T b_i \nabla \bar{C}_i + b_i q_i \bar{C}_i \mathbf{E}_w + \frac{\partial \mathbf{u}_w}{\partial t} \right]. \quad (11)$$

The mobilities  $b_i$  (in  $\text{N s m}^{-1}$ ) entering Eq. (11) are related to the mobilities  $\beta_i$  (in  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ) used by Revil and Leroy [10] by  $b_i = \beta_i / |q_i|$  and to the ionic self-diffusion coefficients  $D_i$  used by Samson et al. [13] by  $D_i = k_B T b_i$ .

The current density  $\mathbf{j}_s$  of the solid phase is due to electrical conduction in the Stern layer coating the insulating grains. For clay materials, Revil and Leroy [14] and Leroy and Revil [15] presented a double-layer model to determine the electrical conductivity associated with electromigration of the ions in the Stern layer.

The boundary conditions at the interface  $S_{\text{sw}}$  are

$$\mathbf{n}_s \times (\mathbf{E}_s - \mathbf{E}_w) = 0, \quad (12)$$

$$\mathbf{n}_s \times (\mathbf{H}_s - \mathbf{H}_w) = Q_s^0 \mathbf{v}_s, \quad (13)$$

$$\mathbf{n}_s \cdot (\mathbf{j}_s - \mathbf{j}_w) = 0, \quad (14)$$

where  $\mathbf{v}_s = \partial \mathbf{u}_s / \partial t$  is the instantaneous velocity of the solid phase and  $\mathbf{u}_s$  is the displacement of the solid phase.

The boundary conditions at the interface  $S_{\text{nw}}$  separating the nonwetting phase and water are

$$\mathbf{n}_n \times (\mathbf{E}_n - \mathbf{E}_w) = 0, \quad (15)$$

$$\mathbf{n}_n \times (\mathbf{H}_n - \mathbf{H}_w) = Q_n^0 \mathbf{v}_n, \quad (16)$$

$$\mathbf{n}_n \cdot (\mathbf{j}_n - \mathbf{j}_w) = 0, \quad (17)$$

where  $\mathbf{n}_n$  is the normal to  $S_{aw}$  directed from the water to the nonwetting phase,  $\mathbf{v}_n = \partial \mathbf{u}_n / \partial t$  is the instantaneous velocity of the nonwetting phase, and  $\mathbf{u}_n$  is the displacement of the nonwetting phase. We assume that the surface charge density at the interface between water and the nonwetting phase is negligible (see [11]), and therefore  $Q_n^0 = 0$  and  $\mathbf{j}_n = 0$ .

The concentration of the ionic species in the water phase, the local electrical field in the water phase, and the magnetic field in phase  $\xi$  are written as the sums of two terms,

$$\bar{C}_i = \bar{C}_i^0 + \bar{c}_i, \quad (18)$$

$$\mathbf{E}_w = \mathbf{E}_w^0 + \mathbf{e}_w, \quad (19)$$

$$\mathbf{H}_\xi = \mathbf{H}_\xi^0 + \mathbf{h}_\xi, \quad (20)$$

where the first term represents the state variable in the reference state (see Section 2), while the second term represents a small deviation from this state caused by a pressure or electrical current disturbance.

As we neglect salt filtering associated with flow of the water phase (see [2] for the modeling of salt filtering effects at full water saturation), the average concentration perturbation is  $\bar{c}_i \approx 0$ . In addition, we assume that there is no magnetic field in the thermostatic case and therefore  $\mathbf{H}_\xi^0 = 0$ , and Ampère's law (Eq. (10)) becomes  $\nabla \times \mathbf{h}_\xi = \mathbf{j}_\xi$ .

By keeping only the first-order leading terms in Eqs. (18)–(20) and using Eq. (9), the constitutive equation for the electrical current density in the pore fluid (see Eq. (11)) becomes

$$\mathbf{j}_w = \sum_{i=1}^N q_i [-k_B T b_i \nabla \bar{C}_i^0 + b_i q_i \bar{C}_i^0 (\mathbf{E}_w^0 + \mathbf{e}_w) + \bar{C}_i^0 \mathbf{v}_w], \quad (21)$$

$$\mathbf{j}_w = \sum_{i=1}^N q_i (b_i q_i \bar{C}_i^0 \mathbf{e}_w + \bar{C}_i^0 \mathbf{v}_w). \quad (22)$$

The boundary conditions for the electric and magnetic fields at the solid–water interface  $S_{sw}$  are

$$\mathbf{n}_s \times (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_w) = 0, \quad (23)$$

$$\mathbf{n}_s \times (\mathbf{h}_s - \mathbf{h}_w) = Q_s^0 \mathbf{v}_s. \quad (24)$$

The boundary conditions for the electric and magnetic fields at the interface of the two viscous phases  $S_{nw}$  are

$$\mathbf{n}_n \times (\mathbf{e}_n - \mathbf{e}_w) = 0, \quad (25)$$

$$\mathbf{n}_n \times (\mathbf{h}_n - \mathbf{h}_w) = 0. \quad (26)$$

### 3.2. Mechanical equations

The Stokes equations for the two fluid phases are

$$\eta_w \nabla^2 \mathbf{v}_w - \nabla p_w^e + \rho_w \mathbf{g} + (\bar{Q}_{V, \text{sat}} / s_w) \mathbf{e}_w = 0, \quad (27)$$

$$\eta_n \nabla^2 \mathbf{v}_n - \nabla p_n + \rho_n \mathbf{g} = 0, \quad (28)$$

where  $\mathbf{g}$  is the gravitational acceleration vector,  $p_w^e$  is the pressure of the wetting phase including the osmotic pressure  $\pi$ ,  $p_n$  is the pressure of the nonwetting phase, and  $\eta_\xi$  is the dynamic viscosity of phase  $\xi$ . The terms  $\rho_w \mathbf{g}$  and  $(\bar{Q}_{V, \text{sat}} / s_w) \mathbf{e}_w$  represent the gravitational and electrostatic body forces acting on the

water phase. There is no electrostatic body force acting on the nonwetting phase, since this phase is assumed to be insulating. The boundary condition for the displacement is  $\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_w = 0$  on  $S_{sw}$ , where  $\mathbf{u}_\xi$  is the displacement of phase  $\xi$ . On the interface  $S_{nw}$ , the boundary condition  $\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_w = 0$  holds. We have  $p_c = p_n - (p_w + \pi)$ , where  $p_c$  is the capillary pressure.

## 4. Averaging the local equations

### 4.1. Volume-averaging approach

The local equations are now averaged on the scale of a representative elementary volume (REV) of the porous material. We define the REV as the volume of the porous material between two large and parallel circular disks of area  $A$  (in  $\text{m}^2$ ) separated by a distance  $H$  (in m). This corresponds to the case of a jacketed cylindrical sample in the laboratory. We assume that there are macroscopic potential differences between the two end-faces of the REV. The potential difference across the sample may be either a pressure difference  $\Delta p$  of the two fluid phases or an electrical potential difference  $\Delta \psi$ . The unit vector normal to the end faces is denoted by  $\mathbf{z}$ . By dividing this potential difference by  $H$ , one obtains the equivalent macroscopic field perpendicular to the end-faces of the REV. We denote as  $\mathbf{z}$  the unit vector normal to the end faces. The electrical field on the pore or grain scale obeys  $\nabla \times \mathbf{e}_x$ , so the electrical fields  $\mathbf{e}_\xi$  can be derived from the scalar electrical potentials  $\mathbf{e}_\xi = -\nabla \psi_\xi$  (we use the symbol  $\varphi$  to represent electrical potentials within the diffuse layer and the symbol  $\psi$  for the electrical potentials associated with the macroscopic electrical fields). The macroscopic electrical field is written as

$$\mathbf{z} \cdot \bar{\mathbf{E}} = -\frac{\Delta \psi}{H}, \quad (29)$$

$$\Delta \psi = \psi_\xi(H) - \psi_\xi(0). \quad (30)$$

In water, the fundamental Laplace problem is defined by (e.g., [16]),

$$\nabla^2 \Gamma_w = 0, \quad \text{in } V_w, \quad (31)$$

$$\mathbf{n}_s \cdot \nabla \Gamma_w = 0, \quad \text{on } S_{sw}, \quad (32)$$

$$\mathbf{n}_n \cdot \nabla \Gamma_w = 0, \quad \text{on } S_{nw}, \quad (33)$$

$$\Gamma_w = \begin{cases} H, & \text{on } z = H, \\ 0, & \text{on } z = 0. \end{cases} \quad (34)$$

The electrical potential in the water phase can be written as  $\psi_f = \Gamma \Delta \psi / H$  and the electrical field by  $\mathbf{e}_w = -\nabla \Gamma_w \Delta \psi / H$ .

A similar boundary-value problem for the normalized effective potential  $\Gamma_n$  can be defined in the nonwetting phase by

$$\nabla^2 \Gamma_n = 0, \quad \text{in } V_n, \quad (35)$$

$$\mathbf{n}_n \cdot \nabla \Gamma_n = 0, \quad \text{on } S_{nw}, \quad (36)$$

$$\Gamma_n = \begin{cases} H, & \text{on } z = H, \\ 0, & \text{on } z = 0. \end{cases} \quad (37)$$

The volume average of a quantity  $\mathbf{a}$  ( $\mathbf{a}$  is a scalar, a vector, or possibly a tensor) is

$$\langle \mathbf{a}_\xi \rangle = \frac{1}{\xi} \int_{\xi} \mathbf{a}_\xi dV, \quad (38)$$

where  $V$  is the volume of the  $\xi$ -phase within the REV. Slattery's theorem [16] states that

$$\langle \nabla \mathbf{a}_w \rangle = \nabla \langle \mathbf{a}_w \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{sw}} \mathbf{n}_s \mathbf{a}_w dS + \frac{1}{V} \int_{S_{nw}} \mathbf{n}_n \mathbf{a}_w dS, \quad (39)$$

$$\langle \nabla \mathbf{a}_s \rangle = \nabla \langle \mathbf{a}_s \rangle - \frac{1}{V} \int_{S_{sw}} \mathbf{n}_s \mathbf{a}_s dS, \quad (40)$$

$$\langle \nabla \mathbf{a}_n \rangle = \nabla \langle \mathbf{a}_n \rangle - \frac{1}{V} \int_{S_{nw}} \mathbf{n}_n \mathbf{a}_n dS, \quad (41)$$

where  $dS$  is an infinitesimal surface volume element. The volumetric phase average and the volumetric total average are defined by (e.g., [16])

$$\bar{\mathbf{a}}_\xi = \langle \mathbf{a}_\xi \rangle / f_\xi, \quad (42)$$

$$\bar{\mathbf{A}} = \sum_\xi \langle \mathbf{a}_\xi \rangle = \sum_\xi f_\xi \bar{\mathbf{a}}_\xi, \quad (43)$$

where  $f_\xi$  is the volumetric fraction of phase  $\xi$  ( $f_s = 1 - \phi$  is the volume fraction of the solid phase,  $f_w = s_w \phi$  is the volume fraction of water, and  $f_n = (1 - s_w) \phi$  is the volume fraction of the nonwetting phase). This gives

$$\bar{\mathbf{A}} = (1 - \phi) \bar{\mathbf{a}}_s + s_w \phi \bar{\mathbf{a}}_w + (1 - s_w) \phi \bar{\mathbf{a}}_n. \quad (44)$$

#### 4.2. Volume-averaging Ampère's law

The macroscopic laws of transport are obtained by using the following procedure (see [1,16]): (1) volume-average the local equations, (2) use Slattery's theorem, (3) add the contributions from the solid and fluid phases, (4) apply boundary conditions, (5) introduce flow velocities relative to the water phase,

$$\mathbf{v}_{ws} = \mathbf{v}_w - \bar{\mathbf{v}}_s, \quad (45)$$

$$\mathbf{v}_{wn} = \mathbf{v}_w - \bar{\mathbf{v}}_n, \quad (46)$$

and (6) apply the charge balance condition,

$$\frac{\bar{Q}_V^{\text{sat}}}{s_w} + \frac{1}{V_w} S_{sw} Q_s = 0. \quad (47)$$

The microscopic Ampère's law  $\nabla \times \mathbf{h}_\xi = \mathbf{j}_\xi$  derived in Section 3.1 is now volume-averaged in each phase of the porous continuum. This yields

$$\nabla \times \langle \mathbf{h}_s \rangle - \frac{1}{V} \int_{S_{sw}} \mathbf{n}_s \times \mathbf{h}_s dS = \langle \mathbf{j}_s \rangle, \quad (48)$$

$$\nabla \times \langle \mathbf{h}_w \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{sw}} \mathbf{n}_s \times \mathbf{h}_w dS + \frac{1}{V} \int_{S_{nw}} \mathbf{n}_n \times \mathbf{h}_w dS = \langle \mathbf{j}_w \rangle, \quad (49)$$

$$\nabla \times \langle \mathbf{h}_n \rangle - \frac{1}{V} \int_{S_{nw}} \mathbf{n}_n \times \mathbf{h}_n dS = 0. \quad (50)$$

Summing these three contributions yields

$$\nabla \times \bar{\mathbf{H}} + \frac{1}{V} \int_{S_{sw}} \mathbf{n}_s \times (\mathbf{h}_w - \mathbf{h}_s) dS = \langle \mathbf{j}_w \rangle + \langle \mathbf{j}_s \rangle, \quad (51)$$

$$\nabla \times \bar{\mathbf{H}} = \bar{\mathbf{J}}, \quad (52)$$

where  $\bar{\mathbf{J}}$  is the total current density. It is given by

$$\bar{\mathbf{J}} = \langle \mathbf{j}_w \rangle + \langle \mathbf{j}_s \rangle - \phi \bar{Q}_V^0 \bar{\mathbf{v}}_s. \quad (53)$$

Equation (53) follows from Eq. (51) by applying the boundary condition Eq. (24) and using the electroneutrality condition Eq. (47). The total current density  $\bar{\mathbf{J}}$  can be separated into two contributions,

$$\bar{\mathbf{J}} = \bar{\mathbf{J}}_c + \bar{\mathbf{J}}_s, \quad (54)$$

where  $\bar{\mathbf{J}}_c$  is the conductive current density associated with the electromigration of ions in pore water, while  $\bar{\mathbf{J}}_s$  is the streaming current density associated with the drag of the excess charge contained in the pore water by the flow (see [1,16] for the saturated case).

#### 4.3. Volume-averaging the conductive current density

We denote as  $\bar{\sigma}_w$  and  $\sigma_w$  the electrical conductivity of the pore water and the electrical conductivity of a ionic reservoir in local equilibrium with the pore space of the medium, respectively. These two conductivities are defined by

$$\sigma_w = \sum_{i=1}^N q_i^2 b_i C_i^0, \quad (55)$$

$$\bar{\sigma}_w = \sum_{i=1}^N q_i^2 b_i \bar{C}_i^0. \quad (56)$$

The difference between these electrical conductivities is given by Eq. (4).

The average conductive current density is

$$\bar{\mathbf{J}}_c = \frac{1}{V} \bar{\sigma}_s \int_{V_s} \mathbf{e}_s dV + \frac{1}{V} \bar{\sigma}_w \int_{V_w} \mathbf{e}_w dV, \quad (57)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_c = (1 - \phi) \bar{\sigma}_s \bar{\mathbf{e}}_s + s_w \phi \bar{\sigma}_w \bar{\mathbf{e}}_w. \quad (58)$$

By generalizing the analysis of Pride [16] and Revil and Linde [1], the tortuosity of the water phase is defined by

$$\bar{\mathbf{e}}_w = \frac{1}{\alpha_w} \bar{\mathbf{E}}, \quad (59)$$

$$\frac{1}{\alpha_w} \equiv 1 + \frac{1}{V_w} \int_{S_{sw}} \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}_s \Gamma_w dS + \frac{1}{V_w} \int_{S_{nw}} \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}_n \Gamma_w dS, \quad (60)$$

where  $\bar{\mathbf{e}}_w$  is the phase average of the local electrical field in the water phase and  $\bar{\mathbf{E}} = -\mathbf{z} \Delta \psi / H$  is the macroscopic electrical field. This macroscopic electrical field is also given by

$$\bar{\mathbf{E}} = \langle \mathbf{e}_s \rangle + \langle \mathbf{e}_w \rangle + \langle \mathbf{e}_n \rangle, \quad (61)$$

$$\bar{\mathbf{E}} = (1 - \phi) \bar{\mathbf{e}}_s + \phi s_w \bar{\mathbf{e}}_w + \phi (1 - s_w) \bar{\mathbf{e}}_n. \quad (62)$$

The phase average of the electrical field  $\mathbf{e}_n$  can also be related to the macroscopic electrical field via the tortuosity of the non-wetting phase,

$$\bar{\mathbf{e}}_n = \frac{1}{\alpha_n} \bar{\mathbf{E}}, \quad (63)$$

$$\frac{1}{\alpha_n} \equiv 1 - \frac{1}{V_n} \int_{S_{nw}} \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}_n \Gamma_n dS. \quad (64)$$

We now connect the tortuosity of the pore space  $\alpha$  (related to the definition of the electrical formation factor  $F$  at saturation by  $F = \alpha/\phi$ ) with the tortuosities of the wetting and nonwetting phases. We define  $\mathbf{e}_f$  as the local electrical field of the fluid phase, which is given by the weighted phase average of the electrical field in the wetting phase  $\bar{\mathbf{e}}_w$  and the phase average of the electrical field in the nonwetting phase  $\bar{\mathbf{e}}_n$  by

$$\bar{\mathbf{e}}_f = s_w \bar{\mathbf{e}}_w + (1 - s_w) \bar{\mathbf{e}}_n. \quad (65)$$

The electric field  $\bar{\mathbf{e}}_f$  is related to the macroscopic field  $\bar{\mathbf{E}}$  by

$$\bar{\mathbf{e}}_f = \frac{1}{\alpha} \bar{\mathbf{E}}. \quad (66)$$

Combining Eqs. (59), (63), (65), and (66), we obtain

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{s_w}{\alpha_w} + \frac{1 - s_w}{\alpha_n}. \quad (67)$$

It is seen that the tortuosity of the pore space is equal to the harmonic average of the tortuosities of each phase weighted by their relative saturation.

If we multiply Eq. (67) by the porosity, we can now relate the electrical formation factor to the tortuosities of the two fluid phases by

$$\frac{1}{F} = \frac{\phi s_w}{\alpha_w} + \frac{\phi(1 - s_w)}{\alpha_n}. \quad (68)$$

The electrical formation factor is often related to the porosity by a power-law function  $F = \phi^{-m}$  (referred to as Archie's first law [17]), where  $1 \leq m \leq 3$  is called the cementation exponent [17]. This cementation exponent can be considered as a fundamental textural property of the porous medium. The conductive current is written as

$$\bar{\mathbf{J}}_c = \bar{\sigma}_s [\bar{\mathbf{E}} - \phi s_w \bar{\mathbf{e}}_w - \phi(1 - s_w) \bar{\mathbf{e}}_n] + s_w \phi \bar{\sigma}_w \bar{\mathbf{e}}_w, \quad (69)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_c = \bar{\sigma}_s \bar{\mathbf{E}} + \phi s_w (\bar{\sigma}_w - \bar{\sigma}_s) \bar{\mathbf{e}}_w - (1 - s_w) \phi \bar{\sigma}_s \bar{\mathbf{e}}_n, \quad (70)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_c = \left[ \bar{\sigma}_s + \frac{\phi s_w}{\alpha_w} (\bar{\sigma}_w - \bar{\sigma}_s) - \frac{(1 - s_w) \phi}{\alpha_n} \bar{\sigma}_s \right] \bar{\mathbf{E}}. \quad (71)$$

The effective electrical conductivity of the porous material  $\sigma$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) is defined by Ohm's law,

$$\bar{\mathbf{J}}_c = \sigma \bar{\mathbf{E}}, \quad (72)$$

$$\sigma = \bar{\sigma}_s + \frac{\phi s_w}{\alpha_w} (\bar{\sigma}_w - \bar{\sigma}_s) - \frac{(1 - s_w) \phi}{\alpha_n} \bar{\sigma}_s. \quad (73)$$

Under conditions where surface conductivity can be neglected in Eq. (73), Eq. (73) is equivalent to Archie's second law,

$$\lim_{\bar{\sigma}_s \rightarrow 0} \sigma = \frac{\phi s_w}{\alpha_w} \sigma_w = \frac{1}{F} s_w^n \sigma_w, \quad (74)$$

where  $n \geq 1$  is called the second Archie's exponent or the saturation exponent (e.g., [18,19] and references therein). We introduce now the second Archie's exponent in the expression of the electrical conductivity by using the change of variables

$$\frac{\phi s_w}{\alpha_w} \Leftrightarrow \frac{1}{F} s_w^n. \quad (75)$$

We expect that a critical water saturation exists at which the water phase is no longer continuous. In this case, the tortuosity of the water phase goes to infinity and the transport of the ionic species through the pore water is no longer possible. To account for this phenomenon, we introduce a percolation threshold into the expression for the tortuosity of the water phase, which can be written as a function of the saturation of water and the tortuosity of the pore space according to  $1/\alpha_w = (s_w - s_w^c)^{n-1}/\alpha$  as  $s_w \geq s_w^c$  and  $\phi/\alpha_w = 0$  as  $s_w \leq s_w^c$ . Note that this critical water saturation is not related to the residual water saturation,  $s_w^r$ , to be introduced later, which has a hydrodynamic meaning.

By using Eqs. (68), (73), and (75), we obtain the following expression for the electrical conductivity of the porous medium:

$$\sigma = \frac{1}{F} [(s_w - s_w^c)^n \bar{\sigma}_w + (F - 1) \bar{\sigma}_s]. \quad (76)$$

This equation predicts that as long as the solid phase is continuous, the influence of the surface conductivity on the scale of the REV is not sensitive to the saturation of water. Equation (76) (with  $s_w^c = 0$ ) was recently used by Linde et al. [20] to interpret jointly inverted cross-borehole radar and electrical resistivity geophysical data to determine transport properties of the sediments between boreholes.

The Dukhin number is the ratio of the surface conductivity to the pore water conductivity [21]. We use Eq. (76) to define an effective Dukhin number for unsaturated conditions,  $\text{Du}^*$ , as the ratio of the surface conductivity to the electrical conductivity of the pore space, which yields

$$\text{Du}^* = \frac{(F - 1) \bar{\sigma}_s}{(s_w - s_w^c)^n \bar{\sigma}_w}. \quad (77)$$

Here the Dukhin number,  $\text{Du}^*$ , is a power-law function of the water saturation,  $s_w$ . It increases strongly when the water saturation decreases, which describes the growing influence of surface conductivity at low water saturation. If we denote  $\text{Du}$  as the Dukhin number at full water saturation,  $\text{Du}^*$  is related to  $\text{Du}$  by  $\text{Du}^* = \text{Du}/(s_w - s_w^c)^n$ .

#### 4.4. Volume-averaging the streaming current density

An expression for the average streaming current density in Eq. (54) is now derived,

$$\bar{\mathbf{J}}_s = \frac{1}{V} \int_{V_w} \sum_{i=1}^N (q_i \bar{C}_i) \mathbf{v}_w dV - \phi \bar{Q}_{V,\text{sat}} \bar{\mathbf{v}}_s, \quad (78)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_s = \phi \bar{Q}_{V,\text{sat}} (\bar{\mathbf{v}}_w - \bar{\mathbf{v}}_s), \quad (79)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_s = \frac{\bar{Q}_{V,\text{sat}}}{s_w} \bar{\mathbf{U}}_w, \quad (80)$$

where  $\bar{\mathbf{U}}_w = \phi s_w (\bar{\mathbf{v}}_w - \bar{\mathbf{v}}_s) = \phi s_w \bar{\mathbf{v}}_{ws}$  is the Darcy or seepage velocity of the water phase. Equation (80) predicts that the streaming current density is given by the excess charge density in the water phase times the seepage velocity of this phase. This formulation avoids the introduction of the zeta potential in describing the electrokinetic properties of porous media as done in most alternative models [3–8]. Our formulation emphasizes

the key role of the velocity of the water phase in the electrokinetic properties of the porous material rather than focusing on the pressure field of the water phase.

#### 4.5. Volume-averaging the Stokes equations

The boundary-value problem for the flow of the pore water through the porous material is defined by

$$\eta_w \nabla^2 \mathbf{v}_w = \nabla p_w - \rho_w \mathbf{g} - (\bar{Q}_{V,\text{sat}}/s_w) \mathbf{e}_w, \quad (81)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_w = 0, \quad (82)$$

$$\mathbf{v}_w = 0, \quad \text{on } S_{sw}, \quad (83)$$

$$p = \begin{cases} \Delta p, & \text{on } z = H, \\ 0, & \text{on } z = 0. \end{cases} \quad (84)$$

We separate the fluid velocity into mechanical ( $\mathbf{v}_w^m$ ) and electrical ( $\mathbf{v}_w^e$ ) contributions and we assume that the velocities can be superimposed (see [16]) as

$$\mathbf{v}_w = \mathbf{v}_w^m + \mathbf{v}_w^e. \quad (85)$$

The mechanical contribution to fluid flow can be recast in terms of the fundamental Stokes problem,

$$\nabla^2 \mathbf{g}_m = \nabla h, \quad (86)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{g}_m = 0, \quad (87)$$

$$\mathbf{g}_m = 0, \quad \text{on } S_{sw} \text{ and } S_{nw}, \quad (88)$$

$$h = \begin{cases} H, & \text{at } z = H, \\ 0, & \text{at } z = 0. \end{cases} \quad (89)$$

Both  $\mathbf{g}_m$  (in  $\text{m}^2$ ) and  $h$  (in m) are independent of the fluid properties. The electrical contribution can be recast in terms of a similar fundamental Stokes problem, where  $\nabla h$  is replaced by  $(\bar{Q}_{V,\text{sat}}/s_w) \nabla \Gamma_w$ . The mechanical and the electrical contributions are given by

$$\phi \mathbf{v}_w^m = -\frac{k_w}{\eta_w} (\nabla p_w - \rho_w \mathbf{g}), \quad (90)$$

$$\phi \mathbf{v}_w^e = \frac{k_w \bar{Q}_{V,\text{sat}}}{\eta_w s_w} \bar{\mathbf{E}}, \quad (91)$$

respectively. The permeability of the wetting phase (in  $\text{m}^2$ ) is defined by

$$k_w = -\frac{\phi s_w}{V} \int_{V_w} \mathbf{z} \cdot \mathbf{g}_m dV. \quad (92)$$

The permeability of the wetting phase can be expressed as the product of the dimensionless relative permeability,  $k_w^r$ , and the absolute permeability of the porous medium,  $k_w = k_w^r k$ . The Darcy velocity of the wetting phase is given by

$$\mathbf{U}_w = -\frac{k_w}{\eta_w} (\nabla p_w - \rho_w \mathbf{g}) + \frac{k_w \bar{Q}_{V,\text{sat}}}{\eta_w s_w} \bar{\mathbf{E}}. \quad (93)$$

The last term of Eq. (93) accounts for electro-osmosis, that is, the flux of water moving through the porous medium in response to an applied electrical field. The term  $k_w \bar{Q}_{V,\text{sat}}/\eta_w s_w$  is therefore an electro-osmotic coupling term.

A similar analysis for the nonwetting phase yields

$$\mathbf{U}_n = -\frac{k_n}{\eta_n} (\nabla p_n - \rho_n \mathbf{g}), \quad (94)$$

where  $k_n = k_n^r k$ , i.e., the permeability of the nonwetting phase. There is no electro-osmotic term in Eq. (94) because the nonwetting phase is assumed to be insulating.

Parametric equations providing relationships between  $k_w^r$  and  $k_n^r$  as functions of the saturation of the water phase will be discussed in Sections 5 and 6. Note that if the medium is anisotropic, the permeability  $k$  of the porous material must be replaced by a second-order symmetric permeability tensor  $\mathbf{K}$ .

### 5. Final form of the constitutive equations

We now summarize the derived linear constitutive equations that apply on the scale of a REV of the porous medium. Using Eqs. (54), (72), (80), (93), and (94), the generalized form of the constitutive equations can be written in matrix form as follows,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} - (\bar{Q}_{V,\text{sat}}/s_w) \mathbf{U}_w \\ \mathbf{U}_w \\ \mathbf{U}_n \end{bmatrix} = -\bar{\mathbf{M}} \begin{bmatrix} \nabla \psi \\ \nabla p_w \\ \nabla p_n \end{bmatrix}, \quad (95)$$

where  $\bar{\mathbf{M}}$  is a  $3 \times 3$  square matrix of material properties,

$$\bar{\mathbf{M}} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ \bar{Q}_{V,\text{sat}} k_w / (\eta_w s_w) & k_w / \eta_w & 0 \\ 0 & 0 & k_n / \eta_n \end{bmatrix}. \quad (96)$$

We have also  $p_c = p_n - (p_w + \pi)$ . If the osmotic pressure can be neglected, we recover the classical relationship for the capillary pressure,  $p_c = p_n - p_w$ . In the linear constitutive equations (95), we have separated the convective and the nonconvective terms. Another possibility is to write the convective term  $\mathbf{U}$  in the first column of Eq. (95) explicitly in terms of pressure gradient alone, neglecting the influence of the other thermodynamic forces in this convective term. This approximation is valid near equilibrium, where the pressure field is the leading term in the convective fluxes appearing in the first column of Eq. (95). In this case, the constitutive equations become

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{U}_w \\ \mathbf{U}_n \end{bmatrix} = -\bar{\mathbf{L}} \begin{bmatrix} \nabla \psi \\ \nabla p_w \\ \nabla p_n \end{bmatrix}, \quad (97)$$

where the matrix  $\bar{\mathbf{L}}$  is a  $3 \times 3$  square matrix of material properties,

$$\bar{\mathbf{L}} = \begin{bmatrix} \sigma & \bar{Q}_{V,\text{sat}} k_w / (\eta_w s_w) & 0 \\ \bar{Q}_{V,\text{sat}} k_w / (\eta_w s_w) & k_w / \eta_w & 0 \\ 0 & 0 & k_n / \eta_n \end{bmatrix}. \quad (98)$$

The matrix  $\bar{\mathbf{L}}$  is symmetrical ( $\bar{\mathbf{L}} = \bar{\mathbf{L}}^T$ ), a property known as Onsager's reciprocity [22]. If the material is anisotropic, the tortuosity of the pore space and the permeability are second-order

tensors with the same eigenvectors and each component of  $\bar{\bar{L}}$  is therefore a second-order tensor.

Two of the most popular parametric models to describe the influence of saturation on capillary pressure and relative permeability in numerical simulations are those of Brooks and Corey [23,24] and van Genuchten [25]. For example, the Brooks and Corey relationships for the capillary pressure and the relative wetting and nonwetting fluid permeabilities are

$$p_c(s) = p_d s^{-1/\lambda}, \quad (99)$$

$$k_w^r(s) = s^{(2+3\lambda)/\lambda}, \quad (100)$$

$$k_n^r(s) = (1-s)^2 (1-s^{(2+\lambda)/\lambda}), \quad (101)$$

$$s = \frac{s_w - s_w^r}{1 - s_w^r}, \quad (102)$$

where  $p_d$  is called the displacement or capillary entry pressure,  $s$  denotes the effective water saturation,  $s_w^r$  is the residual saturation of the wetting phase, and  $\lambda$  is a curve-shape parameter corresponding to an index for the pore space distribution [23,24]. Typical values of  $\lambda$  vary from 1.70 for sands to 0.10 for clays [23,24]. There are three textural exponents to consider in our model if we want to use the Brooks and Corey relationships:  $n$ ,  $m$ , and  $\lambda$ . A modified version of the van Genuchten model will be described in the following section. This model relies on additional parameters to account for hysteresis in the capillary pressure curve. The Brooks and Corey model is generally more adapted to porous materials with a narrow pore space distribution and therefore a finite displacement pressure, while the van Genuchten model is more appropriate to porous materials with a wide range of pore sizes.

In our model, the term  $L = \bar{Q}_{V,\text{sat}} k_w / (\eta_w s_w)$  corresponds to the streaming current coupling coefficient. Because the permeability of the water phase is hysteretic and depends nonlinearly on the water saturation, hysteretic behavior is also expected for the streaming current coupling coefficient. This is in contrast with the model proposed earlier by Revil and Cerepi [26], in which  $L$  was assumed to be independent of saturation and of the saturation history of the wetting phase.

The streaming potential (or voltage) coupling coefficient is defined by

$$C \equiv \left( \frac{\partial \psi}{\partial p_w} \right)_{J=0} = -\frac{L}{\sigma}, \quad (103)$$

$$C = -\frac{\bar{Q}_{V,\text{sat}} k_w(s_w)}{\eta_w \sigma(s_w) s_w}. \quad (104)$$

The hysteretic behavior of the streaming coefficient coupling coefficient is explored in the next section. Note that the dependence of the coupling coefficient on saturation implied by Eq. (104) is somewhat similar to the equation empirically proposed by Perrier and Morat [5], who suggested that  $C$  is proportional to  $k_w(s_w)/\sigma(s_w)$ .

To complete the set of equations, we specify the continuity equations for the charge and the mass of each fluid phase. These macroscopic continuity equations are

$$\nabla \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{U}_w \\ \mathbf{U}_n \end{bmatrix} = -\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} 0 \\ s_w \phi \rho_w \\ (1-s_w) \phi \rho_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} I \\ q_w \\ q_n \end{bmatrix}, \quad (105)$$

where  $I$  and  $q_\xi$  are the injected electrical current and mass source rates of phase  $\xi$ , respectively. The combination of Eqs. (97) and (105) yields the governing equations to solve for any applications based on this theory. They yield a nonlinear diffusion equation for the flow and a Poisson equation for the electrical potential.

## 6. Numerical simulations

To illustrate the model developed in the previous sections, we simulate numerically a primary drainage and secondary imbibition experiment in a horizontal sand column. This simulation will illustrate the relationship between the streaming potential coupling coefficient and water saturation. It will also demonstrate how hysteresis in the relative permeability function results in hysteresis in the streaming potential coupling coefficient. In this example, we only model the water phase, assuming that the nonwetting phase (air) is a passive bystander. We neglect the influence of entrapped air on the relative permeability of the nonwetting phase, which is in accordance with the assumption that the wetting and nonwetting phases are continuous on the scale of every representative elementary volume of the system. However, in many real applications, entrapped air will have a significant influence on transport (see [27]).

Rather than using the Brooks and Corey model described in Section 5, the capillary pressure is modeled with a slightly modified version of the capillary pressure function of van Genuchten [25] as described in [27],

$$p_c = -\frac{1}{\alpha^\gamma} \left[ \left( \frac{s_w - s_w^r}{s_w^r - s_w^{r,\Delta}} \right)^{-1/m^\gamma} - 1 \right]^{1/n^\gamma}, \quad (106)$$

where  $s_w^r$  and  $s_w^{r,\Delta}$  are the residual water and satiated water saturations, respectively,  $\alpha^\gamma$ ,  $m^\gamma$ , and  $n^\gamma$  are curve shape parameters ( $m^\gamma$  and  $n^\gamma$  should not be misled with  $m$  and  $n$ , the two Archie's exponents), and the superscript  $\gamma$  refers to drying ( $d$ ) or wetting ( $w$ ). The saturation  $s_w^{r,\Delta}$  is assumed to be dependent on the water saturation at which reversal from drainage to imbibition occurs,  $s_w^\Delta$ ,

$$s_w^{r,\Delta} = 1 - \frac{1 - s_w^\Delta}{1 + R_{nl}(1 - s_w^\Delta)}, \quad (107)$$

$$R_{nl} = \frac{1}{s_n^{r,\text{max}}} - \frac{1}{1 - s_w^r}, \quad (108)$$

where minimal satiated water saturation,  $s_n^{r,\text{max}}$ , is an input parameter. We use this model to create a hysteretic capillary pressure function by choosing  $s_n^{\text{max}} < 1$  and by assigning different values for  $\alpha^d$  and  $\alpha^n$ , and  $n^d$  and  $n^w$ . The hysteresis in the relative permeability function is assumed to be a result of entrapment of air and is modeled with the modified Mualem model [28]. The amount of entrapped air is assumed to vary between zero and  $s_{gr}^\Delta$  with a linear dependence on the effective water saturation.

We consider a horizontally oriented cylinder with an inner diameter of 35 mm and a length of 1.27 m. This tube is open only at its two end faces and is filled with sand, which is initially fully water-saturated. During the first 3.33 h, we simulate the



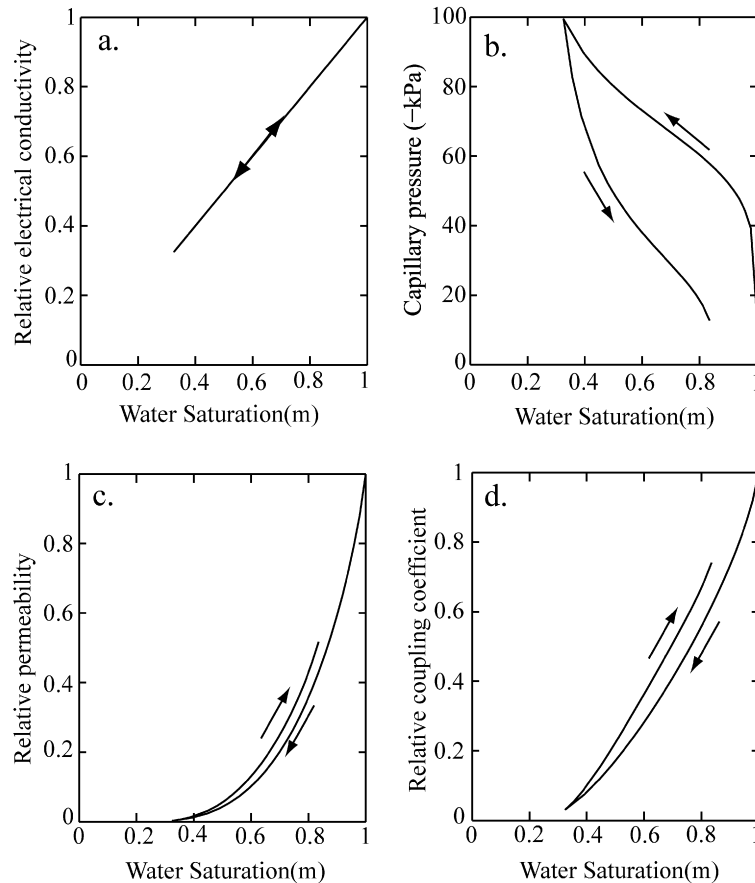


Fig. 2. Results from a synthetic primary drainage experiment in an initially saturated sand column followed by imbibition. (a) Relative electrical conductivity (dimensionless) versus water saturation. (b) Capillary pressure curve. (c) Relative permeability curve. (d) Resulting relative streaming potential coupling coefficient versus water saturation. The relative coupling coefficient is defined by  $C_r = C/C_{\text{sat}}$ , where  $C_{\text{sat}}$  is the coupling coefficient of the porous material fully saturated.

pumping of water at a constant rate of 54 ml/min. Air is free to enter from the opposite end face of the tube. This pumping phase is followed by a phase during which water is injected at the same steady rate for 2.22 additional hours.

The material properties are taken to be similar to those of the sand used for the experiment reported by [11]. The intrinsic permeability,  $k$ , is set to  $8 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  and the porosity,  $\phi$ , is 0.34. The relative electrical conductivity was modeled with a nonhysteretic Archie's second law, Eq. (74), with Archie's second exponent  $n$  equal to 1. Significant hysteresis in the relative electrical conductivity function of sandstones has been reported from laboratory experiments using deionized pore water [29], which may be explained by surface conductivity at the air–water interface. Using  $\sigma_w = 0.051 \text{ S m}^{-1}$  for the simulation, this effect can be neglected. We will also neglect surface conductivity. We assigned  $s_w^r$  and  $s_n^{r,\text{max}}$  equal to 0.2,  $1/\alpha^d$  and  $1/\alpha^n$  equal to 70 and 35 kPa, respectively, and  $n^d$  and  $n^w$  equal to 6 and 3, respectively. We made the common assumption in the van Genuchten model that  $m^\gamma = 1 - 1/n^\gamma$ .

The experiment was simulated with the TOUGH2 and iTOUGH2 codes (see [30,31], respectively). We discretized the tube with a grid cell spacing of 0.5 mm and we neglected gravitational effects. The variation of relative electrical conductivity, capillary pressure, relative permeability, and the relative streaming potential coupling coefficient are displayed as a func-

tion of water saturation in Fig. 2. In [26], the relative streaming potential coupling coefficient,  $C_r$ , is defined by

$$C_r \equiv \frac{C}{C_{\text{sat}}}, \quad (109)$$

where  $C$  is the coupling coefficient at saturation  $s_w$  and  $C_{\text{sat}}$  is the streaming potential coupling coefficient at full water saturation. We observe that the variation of the streaming potential coupling coefficient with the saturation of water displays hysteresis. The relative coupling coefficient decreases almost linearly with the decrease of the water saturation and is equal to zero at irreducible water saturation. We will show in Section 7 that this behavior agrees with the experimental data.

Using the material of Table 1 and their dependence on the saturation of the wetting phase, we simulate the distribution of the streaming potential  $\psi$  along the tube. We use the procedure described in [11], which is now summarized. We first simulate the hydraulic problem by neglecting the electro-osmotic contribution to the seepage velocity of the water phase. Then we solve the Poisson equation for the electrical potential  $\psi$  resulting from Eqs. (95) and (105). Fig. 3a shows profiles of the streaming potential 1 s after the drainage was initiated, 50 s before the drainage ended, and 500 s after the imbibition phase was initiated. The evolution of the streaming potential at the end of the tube is shown in Fig. 3b (the reference electrode is

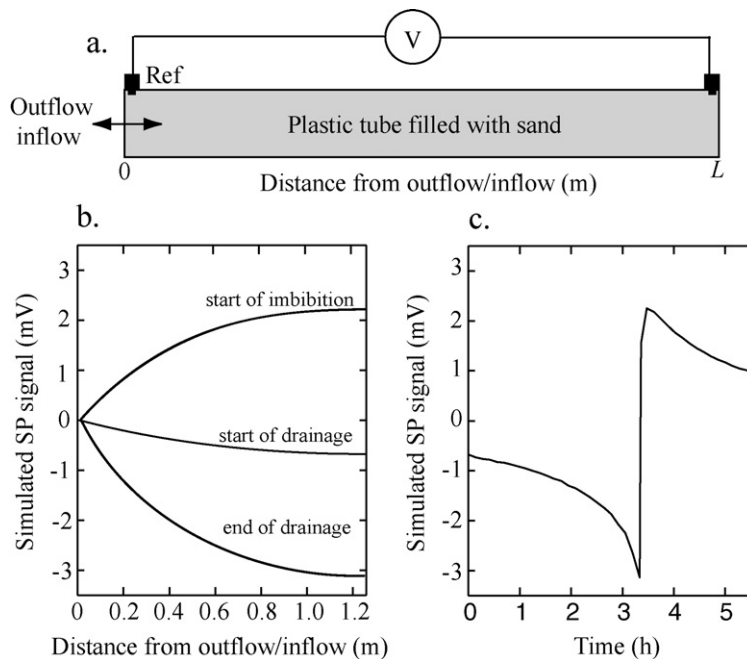


Fig. 3. Results from a synthetic primary drainage experiment in a saturated sand column followed by secondary imbibition. (a) Sketch of the experiment. The streaming potential (SP) is measured between a reference electrode (ref) and a scanning electrode along the inner surface of a plastic tube in which flow in unsaturated conditions occurred. (b) Examples of the SP distributions throughout the tube at three time intervals. (c) Evolution of the simulated SP signal between the end points of the column at three characteristic times (drainage ends and imbibition starts at 3.33 h).

Table 1  
Physical properties of the four dolomite samples

Sample	$k$ (mD)	$F$	$m$	$n$	$s_w^r$	$\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$\phi$
E3	48.4	21.8	1.93	2.7	0.42	1910	0.203
E39	23.8	96.1	2.49	3.5	0.40	2260	0.159
E35	–	52.1	2.12	2.6	0.54	2130	0.155
E24	–	19.67	1.55	4.2	0.62	2234	0.146

placed at the opposite end face of the tube). This shows that the polarity of the streaming potential is directly sensitive to the direction of flow at the entrance of the tube.

## 7. Comparison with experimental data

In this section, we tested the derived equations for the streaming potential coefficient. According to Eqs. (99)–(104), the shape of the curve of the streaming potential coupling coefficient as a function of saturation is entirely determined (1) by the shape of the relative permeability versus saturation curve, (2) by the shape of the electrical conductivity versus saturation curve, and (3) by the saturation itself. Therefore, by measuring these parameters independently and inserting the results into Eq. (104), we can independently determine the saturation curve of the streaming potential coupling coefficient. This curve can then be compared with independent experimental evaluation of the streaming potential coupling coefficient at various saturations of the wetting phase.

### 7.1. Description of the experiments

A set of four dolomite core samples (diameter 38 mm, length <80 mm) were cored to perform the test. The measurements of

two of these samples (E3 and E39) have already been reported in [26], while the other measurements are new. Two thin sections representative of the texture of these samples are shown in Fig. 4. They indicate a complex pattern of the pore space of these rocks. The petrophysical properties determined on these samples include the permeability at saturation, the resistivity index (at 1 kHz), the capillary pressure curves, and the streaming potential coupling coefficient in various saturation states. The “resistivity index” is defined by  $RI = \rho(s_w)/\rho_{\text{sat}} = \sigma_{\text{sat}}/\sigma(s_w)$ , where  $\rho(s_w)$  is the resistivity at the saturation  $s_w$  and  $\rho_{\text{sat}}$  is the resistivity when the porous medium is fully water-saturated. Petrophysical data of the core samples are reported in Table 1. The apparatus used to evaluate these properties is shown in Fig. 5. For the resistivity measurements, an array of potential electrodes are located along the sample. In addition, two current electrodes are located at the end faces of the sample. The electrodes are connected to an HP impedance meter (HP4263B) working in the frequency range 0.1–100 kHz.

Electrical resistivity measurements were performed at 1 kHz (four-electrode configuration). The brine used for all the electrical resistivity and streaming potential experiments contained  $5 \text{ g L}^{-1}$  NaCl ( $C_w = 8.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , brine conductivity  $\sigma_w = 0.93 \text{ S m}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ). The pH of the solution in equilibrium with the medium was measured before and during the experiment. The pH is 8.0 at the beginning of the experiment and  $8.3 \pm 0.2$  during the course of the experiment. The electrical resistivity index (measured at 1 kHz) was determined using the desaturation technique involving semipermeable capillary diaphragms (ceramic membranes). The main advantages of this method are the reduction of capillary end effects and the ability to achieve a relatively uniform saturation distribution along

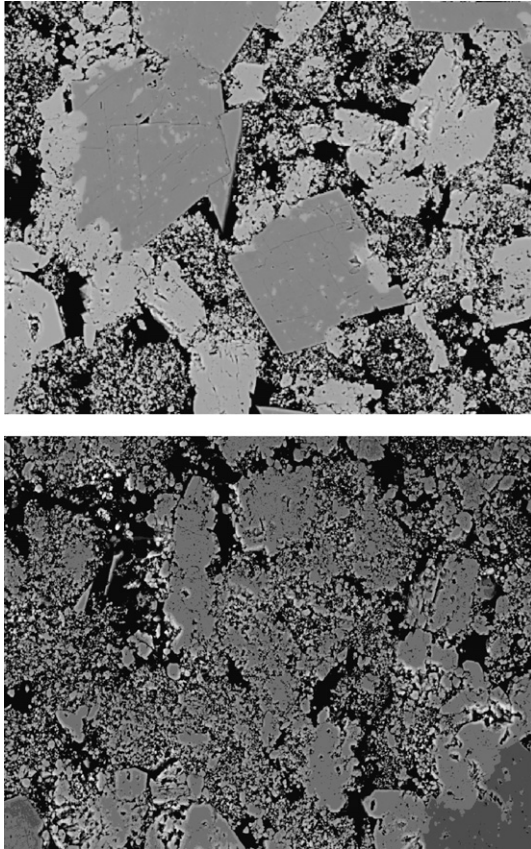


Fig. 4. Microstructure of the material (dolomite) investigated in this study (thin sections of Sample E39). Note the complex pattern of the microstructure and the wide distribution of pore sizes. The total length of the micrographs is 150  $\mu\text{m}$ .

the core length. Prior to the experiments, each sample was first dried for 48 h at 50  $^{\circ}\text{C}$ , then saturated with the brine under vacuum for 24 h, and finally inserted (along with its jacket and the electrode pins) into the pressurized cell (maximum confining pressure 3.0 MPa). Resistivities were measured at different saturations to determine the resistivity index RI at 1 kHz (Fig. 5).

In addition to the resistivity index, we also measured the permeability at saturation (from classical steady-state flow) and the irreducible water saturation from the capillary pressure curves (see Table 1). Hg-pressure curves (not shown here) indicated a complex pore structure with a wide spectrum of pore sizes. Finally, we measured the streaming potential coupling coefficient in different saturation states. The nonwetting phase used for the experiments is nitrogen.

In Fig. 6, we report the dependence of the resistivity index, the capillary pressure, and the relative streaming potential coupling coefficients versus the saturation of the brine for sample #E3. We observe that the relative streaming potential coupling coefficient decreases when the water saturation decreases. The streaming potential coupling coefficient falls to zero when the water saturation reaches the irreducible water saturation. Note the consistency of the irreducible water saturation resulting from the streaming potential measurements and from the capillary pressure curves (compare Figs. 6b and 6c).

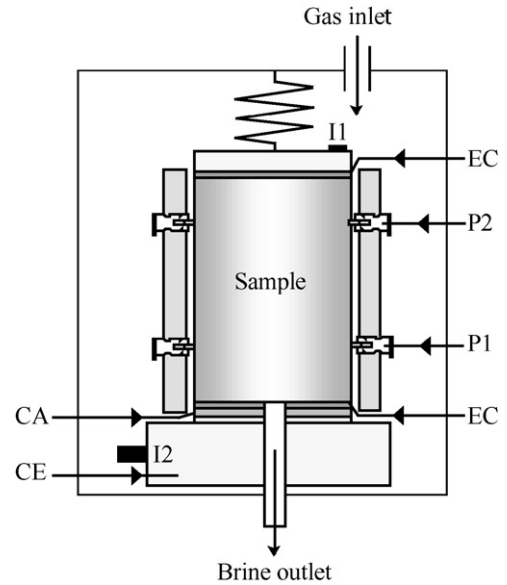


Fig. 5. Schematic diagram of the testing apparatus used to measure the resistivity index, the capillary pressure, and the streaming potential. I1 and I2 are the current electrodes, P1 and P2 are the potential electrodes, CE is a current electrode, and CA is a capillary plate, which corresponds to a water-wet ceramic disc in epoxy resin, 5 mm thick, with a pore size of 150  $\mu\text{m}$ .

## 7.2. Comparison with the model

We adopt the Brooks and Corey relationship for the permeability of the wetting phase and the capillary pressure (see Section 5). From Eqs. (76), (77), (100), (102), and (104), the streaming potential coupling coefficient becomes

$$C = - \frac{\bar{Q}_V^0 k F}{\eta_w s_w (s_w - s_w^c)^n \bar{\sigma}_w (1 + Du^*)} \left( \frac{s_w - s_w^r}{1 - s_w^r} \right)^{(2+3\lambda)/\lambda}. \quad (110)$$

From the electrical conductivity measurements, surface conductivity can be neglected, and therefore  $Du^* \ll 1$ . As the mineral framework is well connected (Fig. 3), we can expect that  $s_w^c \approx 0$  (the water film around the grains is always above a percolation threshold, even at very low water saturations). From Eq. (110), the coupling coefficient at saturation is given by

$$C_{\text{sat}} = - \frac{\bar{Q}_V^0 k F}{\eta_w \sigma_w}, \quad (111)$$

and therefore from Eqs. (110) and (111), the coupling coefficient at saturation  $s_w$  is related to  $C_{\text{sat}}$  by

$$C = \frac{1}{s_w^{n+1}} \left( \frac{s_w - s_w^r}{1 - s_w^r} \right)^{(2+3\lambda)/\lambda} C_{\text{sat}}. \quad (112)$$

From Eqs. (109) and (112), the relative streaming potential coupling coefficient is therefore given by

$$C_r = \frac{1}{s_w^{n+1}} \left( \frac{s_w - s_w^r}{1 - s_w^r} \right)^{(2+3\lambda)/\lambda}. \quad (113)$$

From Eq. (113), we have

$$\lim_{s_w \rightarrow 1} C_r \equiv 1, \quad (114)$$

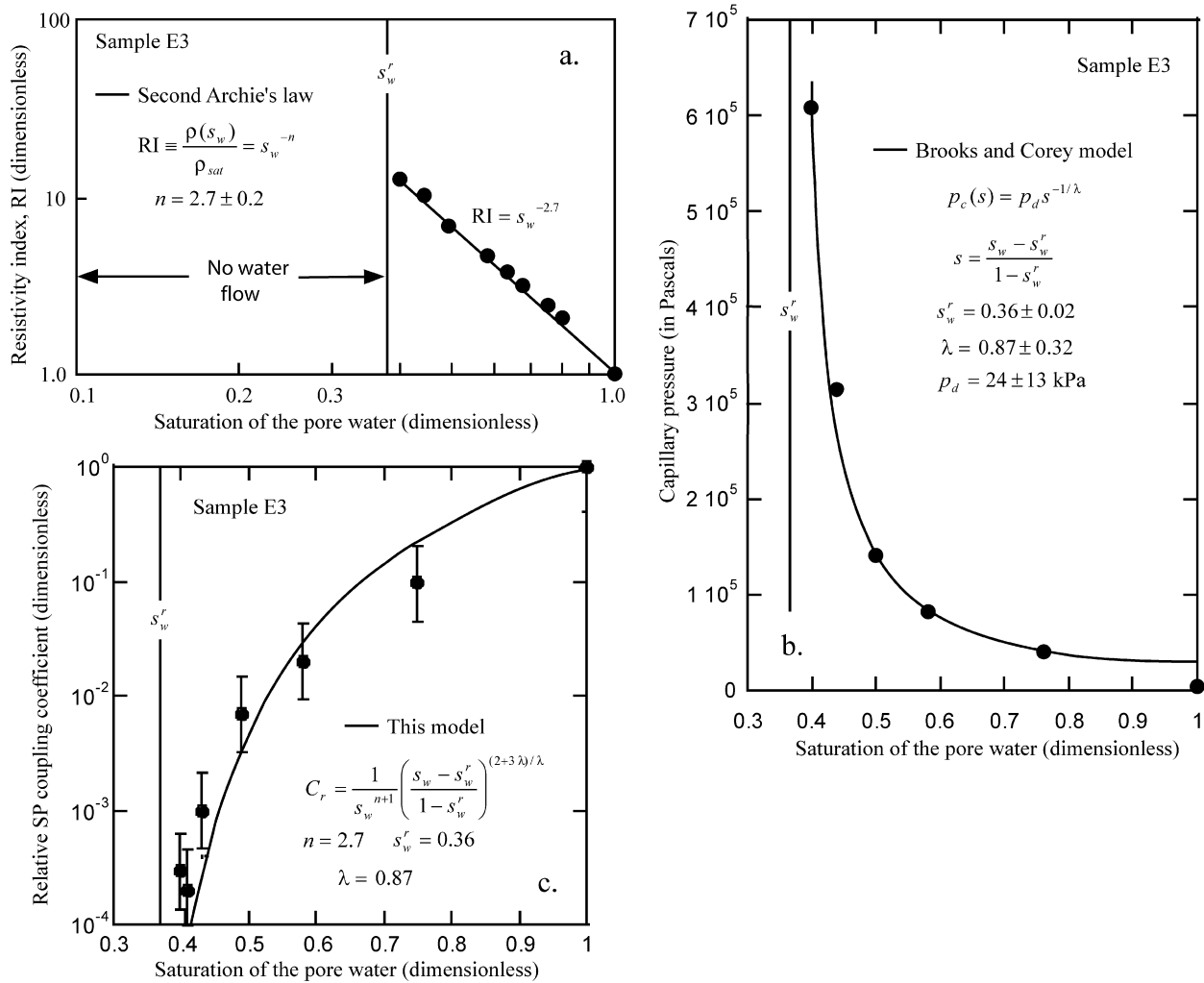


Fig. 6. Comparison between the three parametric equations discussed in the main text and experimental data for sample E3. (a) Resistivity index (RI) versus brine saturation at 1 kHz. The data are fitted with the second Archie's law. (b) Capillary pressure curve fitted with the Brooks and Corey model. This curve is used to define the irreducible water saturation. (The nonwetting phase is nitrogen.) (c) Variation of the relative streaming potential coupling coefficient  $C_r$  versus the water saturation. The solid line represents the predicted variation of  $C_r$  versus the water saturation using the model developed in the main text. Note that there is no free parameter to fit here.

$$\lim_{s_w \rightarrow s_w^r} C_r \equiv 0, \quad (115)$$

as required for internal consistency of the model. In Eq. (113),  $n$  is independently determined from the electrical conductivity curve and  $\lambda$  from the capillary pressure curve.

A comparison between the model and the experimental data is shown in Fig. 6 for sample E3. In Fig. 6a, we observe that the second Archie's law reproduces the resistivity data well. This makes it possible to determine the second Archie exponent  $n$  ( $2.7 \pm 0.2$ ). In Fig. 6b, we fit the capillary pressure curve with the Brooks and Corey parametric equation. This equation captures the shape of the curve very well. This gives the values of capillary entry pressure  $p_d$  ( $24 \pm 13$  kPa), the residual saturation of the wetting phase  $s_w^r$  ( $0.36 \pm 0.02$ ), and the index for the pore space distribution  $\lambda$  ( $0.87 \pm 0.32$ ).

Finally, we compare the prediction of Eq. (113) (in which all the parameters have been independently evaluated) with the experimental data in Fig. 6c. The value of the coupling coefficient at saturation was extrapolated from the values obtained at vari-

ous saturations (see Fig. 7b). We obtain  $C_{sat} \approx -10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ . Using Eq. (111),  $\sigma_w = 0.93 \text{ S m}^{-1}$ , and the values of the parameters reported in Table 1, we obtain  $\bar{Q}_{V,sat} = 9 \times 10^3 \text{ C m}^{-3}$ . Then we use Eq. (109) with  $C_{sat} \approx -10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$  to determine the values of the relative coupling coefficient as various saturations of water. Equation (113) agrees quite well with the experimental data. In Fig. 7, we reported the whole data set of capillary pressure data and streaming potential coupling coefficients versus the saturation of the water phase. Clearly, our model is able to describe the sharp decrease of the coupling coefficient (over four orders of magnitude) with the decrease of the water saturation from full saturation to saturation close to the irreducible water saturation.

## 8. Concluding statements

The linear constitutive equations describing the electrokinetic coupling (streaming potential and electro-osmosis) of a charged deformable porous material under two-phase flow con-

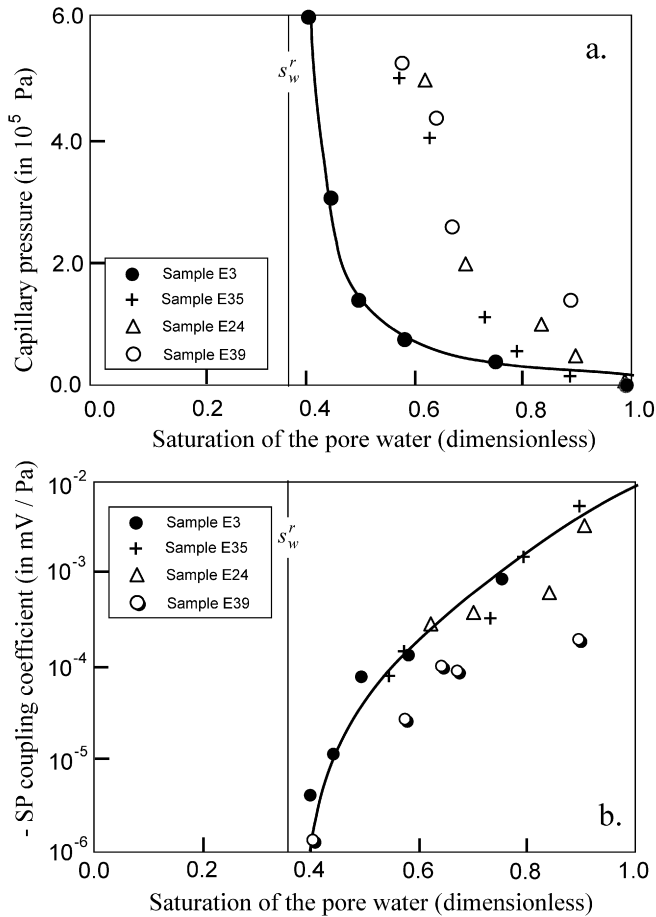


Fig. 7. Capillary pressure and streaming potential coupling coefficient data for four samples investigated in this study. (a) Capillary pressure data versus saturation of water. (b) Streaming potential coupling coefficient versus saturation of water. Note the sharp decrease of the value of the coupling coefficient by over four orders of magnitude.

ditions have been derived using a volume-averaging approach. The model was derived assuming that the two fluid phases are continuous on the scale of a representative elementary volume of the porous material and that the viscous drag between the two fluid phases is negligible. This formulation is combined with classical parametric formulations describing the capillary pressure and the relative permeability functions as functions of the saturation of the wetting phase. The saturation history can be accounted for through the use of a modified van Genuchten formulation for the capillary pressure curve.

The complete derivation presented in here complements the experimental work reported by Linde et al. [11], where it was shown that the present theory can predict the fluctuation of the streaming potential during the primary drainage of a vertical sand column. In a future contribution, we will use our model to assess the efficiency of electro-osmotic pumping for controlling the migration of NAPLs in the saturated and unsaturated zone. In addition, we plan to extend this model by incorporating diffusional effects into the constitutive equations to study diffusion of ions under unsaturated conditions (see also [13]).

## Acknowledgments

This work is supported by the CNRS (The National Center for Scientific Research in France), ANDRA (The French National Agency for Radioactive Waste Management), the GDR FORPRO (Research Action Contribution FORPRO-2006/), and ANR-ECCO-PNRH (Project POLARIS). We especially appreciate the help from Scott Altmann and Daniel Coelho from ANDRA and Joël Lancelot from GDR FORPRO with this research. Frédéric Perrier is thanked for fruitful and illuminating discussions.

## References

- [1] A. Revil, N. Linde, *J. Colloid Interface Sci.* 302 (2006) 682–694.
- [2] P. Leroy, A. Revil, D. Coelho, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 248–255.
- [3] A. Revil, P. Leroy, K. Titov, *J. Geophys. Res.* 110 (2005) B06202, doi:10.1029/2004JB003442.
- [4] C. Doussan, L. Jouniaux, J.-L. Thony, *J. Hydrol.* 267 (2002) 173–185.
- [5] F. Perrier, P. Morat, *Pure Appl. Geophys.* 157 (2000) 785–810.
- [6] M. Darnet, G. Marquis, *J. Hydrol.* 285 (2004) 114–124.
- [7] J.H. Saunders, M.D. Jackson, C.C. Pain, *Geophys. Res. Lett.* 33 (2006) L15316, doi:10.1029/2006GL026835.
- [8] J. Singer, J. Saunders, L. Holloway, J.B. Stoll, C. Pain, W. Stuart-Bruges, G. Mason, *Petrophysics* 47 (5) (2006) 427–441.
- [9] J.Y. Wang, X.J. Huang, J.C.M. Kao, O. Stabnikova, *J. Hazard. Mater.* 136 (3) (2006) 532–541.
- [10] (a) J.H. Chang, Y.C. Liao, *J. Hazard. Mater.* 129 (1–3) (2006) 186–193; (b) C. Yuan, *Water Sci. Technol.* 53 (6) (2006) 91–98.
- [11] N. Linde, D. Jougnot, A. Revil, S. Matthäi, T. Arora, D. Renard, C. Doussan, *Geophys. Res. Lett.* 34 (2007) L03306, doi:10.1029/2006GL028878.
- [12] A. Revil, P. Leroy, *J. Geophys. Res.* 109 (2004) B03208, doi:10.1029/2003JB002755.
- [13] E. Samson, J. Marchand, K.A. Snyder, J.J. Beaudoin, *Cement Concrete Res.* 35 (2005) 141–153.
- [14] A. Revil, P. Leroy, *Geophys. Res. Lett.* 28 (8) (2001) 1643–1646.
- [15] P. Leroy, A. Revil, *J. Colloid Interface Sci.* 270 (2) (2004) 371–380.
- [16] S. Pride, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 15678–15696.
- [17] G.E. Archie, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 146 (1942) 54–62.
- [18] M.H. Waxman, L.J.M. Smits, *Soc. Petrol. Eng. J.* 8 (1968) 107–122.
- [19] A. Revil, L.M. Cathles, S. Losh, J.A. Nunn, *J. Geophys. Res.* 103 (B10) (1988) 23,925–23,936.
- [20] N. Linde, A. Binley, A. Tryggvason, L.B. Pedersen, A. Revil, *Water Resour. Res.* 42 (2006) W12404, doi:10.1029/2006WR005131.
- [21] S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin, in: E. Matievich (Ed.), *Surface and Colloid Science*, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [22] J.R. Looker, S.L. Carnie, *Transport Por. Med.* 65 (1) (2006) 107–131.
- [23] R.H. Brooks, A.T. Corey, *Hydraulic Properties of Porous Media*, Hydrol. Pap. 3, Colorado State University, 1964.
- [24] R.H. Brooks, A.T. Corey, *J. Irrig. Drain. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 92 (IR2) (1966) 61–88.
- [25] M.T. van Genuchten, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 892–898.
- [26] A. Revil, A. Cerepi, *Geophys. Res. Lett.* 31 (11) (2004) L11605, doi:10.1029/2004GL020140.
- [27] S. Finsterle, T.O. Sonnenborg, B. Faybishenko, in: *Proceedings of the TOUGH Workshop '98*, Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-41995, 1998, pp. 250–256.
- [28] R.J. Lenhard, J.C. Parker, *Water Resour. Res.* 23 (12) (1987) 2197–2206.
- [29] R. Knight, *Geophysics* 56 (12) (1991) 2139–2147.
- [30] K. Pruess, C. Oldenburg, G. Moridis, *TOUGH2 User's Guide*, Version 2.0, Report LBNL-43134, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, 1999.
- [31] S. Finsterle, *Vadose Zone J.* 3 (2004) 747–762.

## **A.2. Présentation de l'article Ghorbani et al. (2009)**

La seconde partie de cette annexe présente l'article de Ghorbani et al. (2009) publié dans la revue *Applied Clay Science* sur l'utilisation de la polarisation provoquée spectrale comme méthode de laboratoire pour suivre la teneur en eau et le changement de la microstructure dans les argilites.

Ce travail a été mené sur des échantillons d'argilite du site de Bure, de Tournemire et d'un troisième site nommé Super-Sauze (sans liens avec les études de stockages de déchets). Des mesures de polarisation provoquée spectrale ont été réalisées sur des échantillons issus de ces trois sites à plusieurs saturations et après chauffage à différentes températures. La méthode utilisée pour obtenir des conditions de saturation partielle est la même que celle proposées par Cosenza et al. (2007). Nous l'avons aussi utilisée pour les mesures réalisées au chapitre IV. Les résultats expérimentaux obtenus sur ces échantillons à différentes saturations ont été modélisés en utilisant un double Cole-Cole (section 4.2.2.3 ; Eq. 4.22), tandis que les mesures après chauffage l'ont été par un modèle Cole-Cole généralisé (section 4.2.2.3 ; Eq. 4.24). Les paramètres optimisés pour l'ajustement des ces deux modèles empiriques sont ensuite étudié en fonction de la saturation.



## Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks using spectral induced polarization: A laboratory investigation

A. Ghorbani<sup>a,b,\*</sup>, Ph. Cosenza<sup>c</sup>, A. Revil<sup>d,e,f</sup>, M. Zamora<sup>a</sup>, M. Schmutz<sup>g</sup>, N. Florsch<sup>h</sup>, D. Jougnot<sup>d,f</sup>

<sup>a</sup> Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS et Université Paris 7 Denis Diderot, France

<sup>b</sup> Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>c</sup> UMR 7619 Sisyphé, Université Paris 6, Paris, France

<sup>d</sup> Colorado School of Mines, Dept. of Geophysics, Golden, CO, 80401, USA

<sup>e</sup> CNRS-ANDRA / GDR FORPRO 0788, Nîmes, France

<sup>f</sup> CNRS, LGIT (UMR 5559), Université de Savoie, 73376 Le Bourget-du-lac, France

<sup>g</sup> EGID, Université Michel de Montaigne, 33607 Pessac Cedex, France

<sup>h</sup> UMMISCO/IRD, UPMC/Paris and Department of Mathematics and Applied Mathematics, Cape Town University, South Africa

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 May 2008

Received in revised form 25 November 2008

Accepted 1 December 2008

Available online 25 December 2008

#### Keywords:

Spectral induced polarization

Complex resistivity

Clay-rock

### ABSTRACT

Seven well-characterized clay-rocks have been taken from three test sites to perform spectral induced polarization (SIP) measurements during desiccation of these samples. These test sites include (1) the Tournemire site (IRSN) located in south of France, (2) The Bure test site (ANDRA) located in west of France, and (3) the Super-Sauze earthflow located in south western of France. We dried the samples at ambient temperature followed by heating between 65 °C and 105 °C. The quadrature conductivity, at very low-frequency, was able to discriminate between the loss of free water from the macropores and the loss of water in the micropores associated with textural changes. The calcite and quartz grain size distributions had a significant effect on the low-frequency spectrum. The inversion of our SIP data demonstrated that the generalized Cole–Cole model is an appropriate empirical and practical model for monitoring changes in water content of clay-rocks.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Clay-rocks are presently investigated by several industrial countries regarding their suitability to host radioactive waste disposals (Pusch, 2006). Because of their high-specific surface area, clay-rocks can absorb large amounts of ions (Leroy et al., 2007). In addition, they have low permeabilities, a property that is required to slow down the percolations of fluids around waste disposals. For the long-term safety assessment of radioactive waste disposals a good knowledge of the geology, transport, and sorption processes of water and potential contaminants as well as the thermo-hydro-mechanical behavior of the clay-rock is needed. Among the critical issues related to the long term safety assessment, the study of the so-called Excavation Damaged Zone (EDZ) is of a particular importance. The EDZ is the rock mass immediately surrounding a gallery in an underground facility. In the EDZ, the rock mass is disturbed by desiccation (Matray et al., 2006). Fractures are also associated with the redistribution of in situ stresses during the excavation (Bossart et al., 2002). These hydromechanical disturbances are responsible for a drastic change of permeability (Tsang et al., 2005).

The non-intrusive characterization of the EDZ around a gallery can be performed with geophysical methods like active seismic (Malmgren et al., 2007), passive seismic (Spies and Eisenblättern, 2001), DC-resistivity (Gibert et al., 2006), and spectral induced polarization (SIP) (Kruschwitz and Yaramanci, 2004). Passive seismic shows that the increase of acoustic emission is correlated to the clustering of microcracks in the EDZ. Active seismic methods lead to reliable results but they require the drilling of radial boreholes inducing additional damage to the rock mass. Recently, in situ investigations in the Mont Terri underground laboratory (Kruschwitz and Yaramanci, 2004) showed that the complex resistivity, measured at a frequency of 1 Hz, was able (a) to monitor quantitatively the water content changes in the EDZ and (b) to characterize the EDZ extension as well as the major fractures around the gallery. Despite the fact that spectral induced polarization has a long history (e.g., Ulrich and Slater, 2004; Binley et al., 2005; Seigel et al., 2007), its full potential to characterize clay-rocks is very recent (e.g., Cosenza et al., 2007, 2008). Cosenza et al. (2007) performed experiments on nearly water-saturated argillite samples from the Tournemire test site (South of France). This test site is an underground facility of the French Institute for Radioprotection and Nuclear Safety (IRSN) used to study the potential of clay-rocks for the isolation of nuclear wastes. Their results showed that SIP method is sensitive to both changes in the water content and to textural changes associated with shrinkage of the clay aggregates associated with the

\* Corresponding author. Tel.: +98(0)3518122604.

E-mail addresses: [ghorbani@ipgp.jussieu.fr](mailto:ghorbani@ipgp.jussieu.fr), [ghorbani@yazduni.ac.ir](mailto:ghorbani@yazduni.ac.ir) (A. Ghorbani).

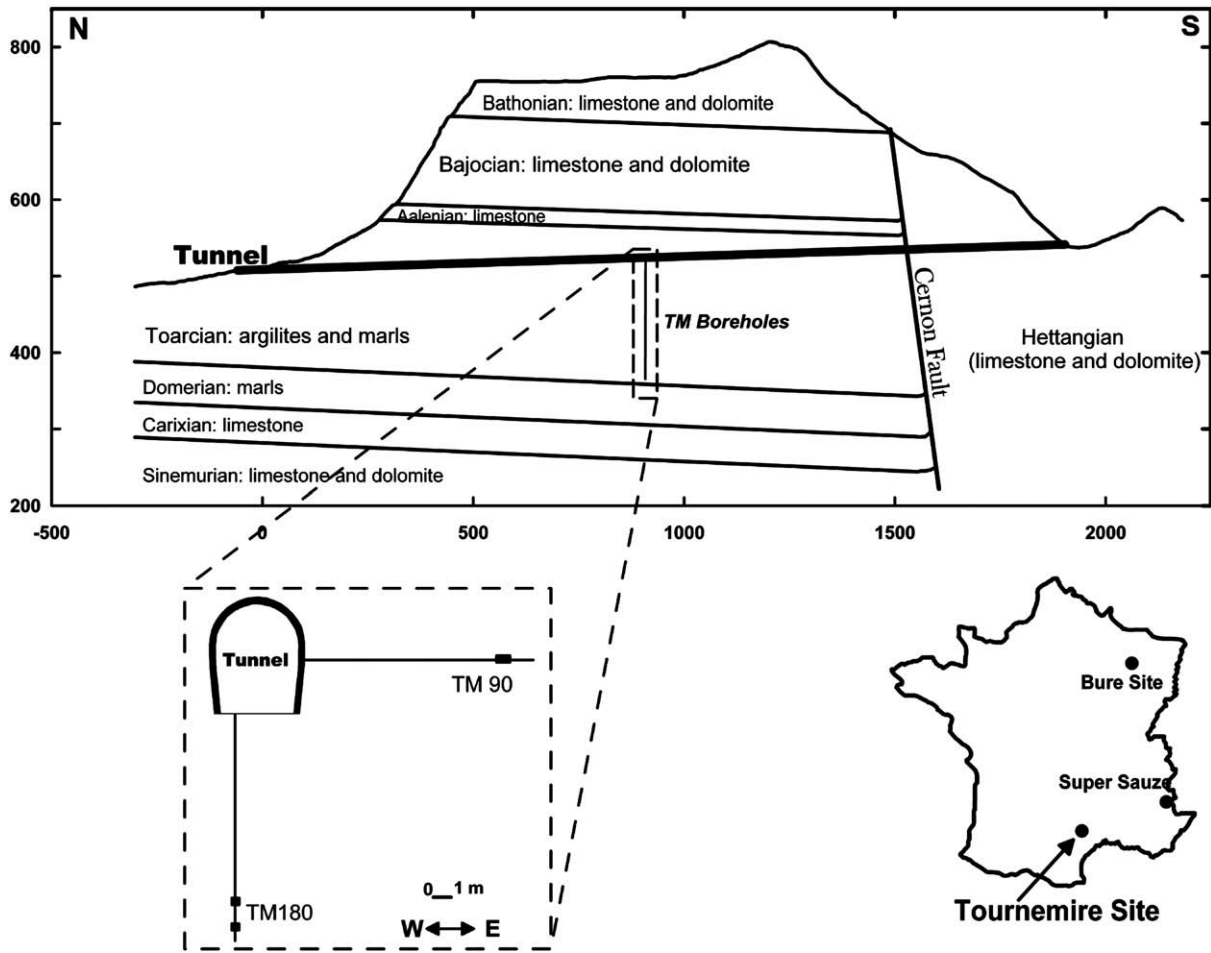


Fig. 1. (a) Geological cross section of the Tournemire. (b) Locations of the TM90 borehole and TM180 borehole (modified from Cosenza et al., 2007).

formation of microcracks. The classical Cole–Cole model cannot be used to fit the data obtained in the heating phase of desiccation of a clay-rock. A generalized formulation of this model was required.

The investigations reported by Cosenza et al. (2007) concerned only samples from a single test site. They provide also some limited physical insights on the SIP parameters since the mineralogy of the studied samples was not fully characterized. In order to overcome this drawback, the objectives of the present work are threefold. (1) We wish to confirm the experimental results obtained by Cosenza et al. (2007) using the Tournemire clay-rock and two other well-characterized clay-rocks. (2) The second goal is to formulate some physical hypotheses concerning the underlying physics associated with the SIP parameters on the basis of these additional measurements. (3) we want to test the ability of the generalized Cole–Cole

model and the double Cole–Cole model, to represent the evolution of the SIP parameters during the evolution of the water content during desiccation.

## 2. Geological background and selected samples

Laboratory investigations have been performed with a set of seven samples taken from three different sites.

The Tournemire site is a test site to study the confining properties of argillites to the long-term isolation of nuclear wastes. It is located in southern France, in the western border of the Causses Mesozoic sedimentary basin (Fig. 1). Four samples were taken from the boreholes TM90 and TM180, drilled in 2005, perpendicularly to the wall of a tunnel crossing a Toarcian argillite formation (Fig. 1). Well

**Table 1**  
Mineralogical composition of the clay mineral, CEC, and water content in initial state of the selected samples

	Tournemire samples				Super-Sauze sample	Bure samples	
	TM90-1260	TM90-1280	TM180-1288	TM180-1424		EST05-687	EST12-161
Carbonates (Calcite)	17.0%	17.2%	18.0%	18.0%	26.4%	20.0%	43.7%
Clay mineral fraction	~45%				~37%	~52%	~56%
Clay minerals in % of the clay mineral fraction							
Illite/Smectite	36.8%	37.4%	38.1%	37.9%		15.6%	83.4%
Kaolinite	29.1%	30.9%	24.7%	29.1%		17.2%	
Illite	18.1%	19.6%	20.2%	16.8%	88.7%		13.1%
Chlorite	16.0%	12.1%	17.0%	16.2%	11.3%	35.9%	3.5%
smectite						31.3%	
Water content (wt.%)	3.33	3.42	3.09	3.49	10.97	3.18	6.0
CEC (cmol/kg)	9.62	9.53	10.10	10.60	6.36	18.3	15.40

Note: Carbonate contents and clay mineral fractions are calculated relative to the total mass.



TM90 is subhorizontal and parallel to the bedding in the Toarcian formation while Well TM180 is vertical and normal to the tunnel axis. The dimensions of the samples, TM90-1260, TM90-1280, TM180-1424, and TM180-1288, were 79.5 mm in diameter and 88–205 mm in length. They were located 12 m, in average, from the gallery wall, in a preserved zone outside the EDZ associated with the galleries and outside the influence of the ambient air. Samples were immediately taken after the completion of drilling and put in Al-coated plastic bag under confined  $N_2$  atmosphere.

The mineralogical analyses of this Toarcian clay-rock show that clay minerals (kaolinite, illite, and interstratified illite-smectite) represent in average 40 mass% of the bulk-rock composition (Bonin, 1998). The coarse fraction contains ~20 wt.% silica and carbonates form 15 wt.% of the bulk-rock composition. The cation exchange capacity per unit mass of rock (CEC), the cation exchange capacity per unit pore volume ( $Q_v$ ), and the mineral composition of the clay minerals obtained by X-ray diffraction of TM90-1260 and TM90-1280 are given in Table 1. The cation exchange capacities were determined by destructive analytical technique of the cobaltihexamine exchange (Ciesielski and Sterckeman, 1997).

The Bure underground research laboratory is located in the Paris Basin in the East of France (Fig. 2). This test site is presently studied by “Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs” (ANDRA), in France, to determine the feasibility of a deep repository of radioactive wastes in the Callovo-Oxfordian clay-rock formation at a depth of about 400–500 m. Two samples were taken from two different boreholes EST212 (sample EST12-161, at a depth of 464.19 m) and EST205 (sample EST05-687, at a depth of 489.51 m) (Fig. 2). The

samples EST12-161 and EST05-687 measure 100 and 150 mm in length and 60 and 100 mm in diameter, respectively. These samples were immediately taken after the completion of drilling and put in a sealing cell. The EST05-687 sample was stored in a resin after its arrival in the laboratory. The low value of the water content of the EST05-687, in comparison with that of sample EST12-161, suggests that this sample had lost a significant part of its initial pore water (Table 1). The CEC and the mineral composition of these two samples are given in Table 1. The typical distributions of pore-throat diameters of the Bure site clay-rocks is illustrated in Fig. 3.

The last site is the Super-Sauze site. This site corresponds to an earthflow developed in the Callovo-Oxfordian Black Marls in the Barcelonnette Basin (Alpes-de-Haute-Provence, Southern France) (Schmutz, 2000). The coarse fraction contains quartz (about 30 wt.%) and carbonates (about 30 wt.%) (see the mineral composition in Table 1). The porosity is in the range of 17 to 26%. Percussion drillings in dry condition have been carried out from the surface in order to take a representative sample of this material. The extracted core sample measures 600 mm in length and 50 mm in diameter. This sample was carefully closed in a tight tube sampler. In the laboratory, a sample of 160 mm in length was prepared by cutting slowly and directly the tight tube sampler in order to perform the low-frequency electrical measurements immediately afterwards.

### 3. Experimental procedure

Following the experimental procedure described by Cosenza et al. (2007), the samples were first dried at ambient air (relative humidity

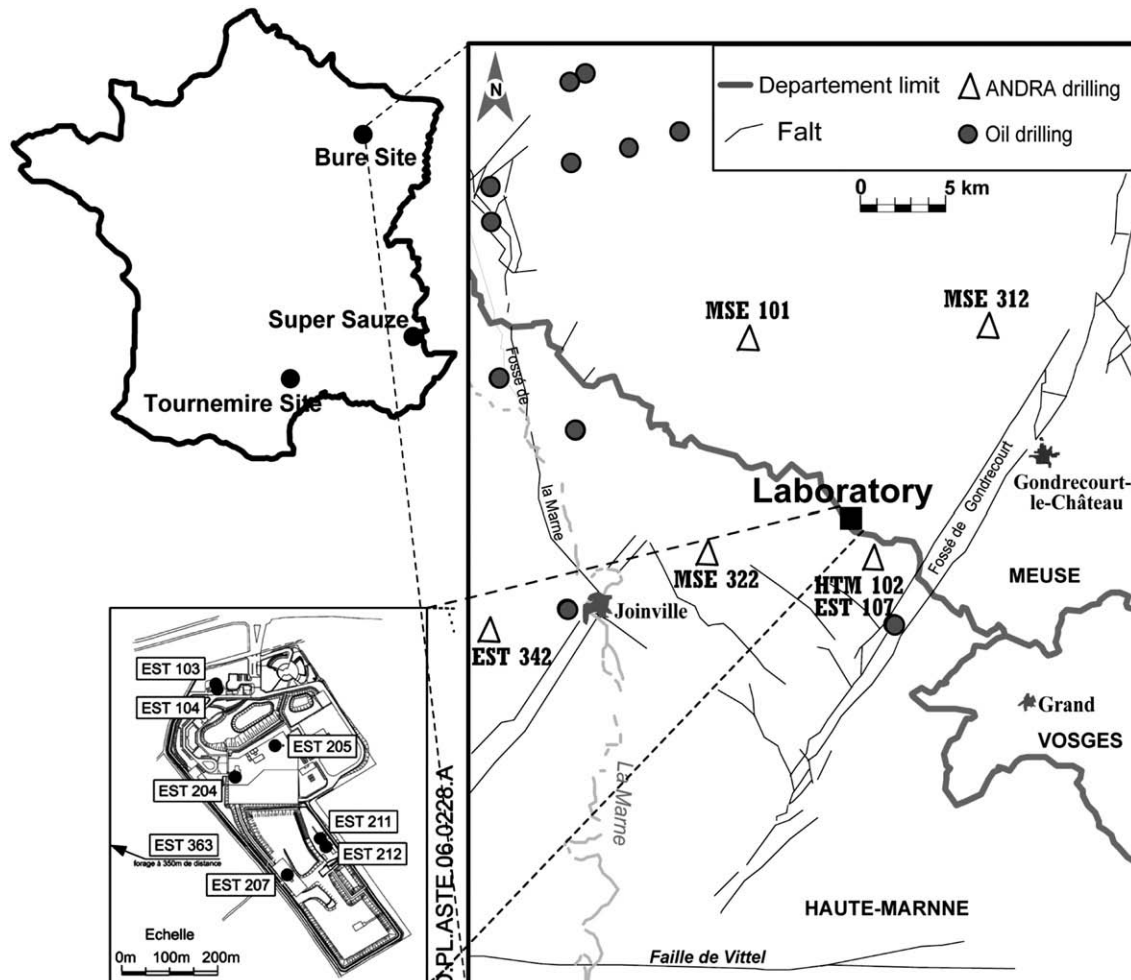


Fig. 2. Location of boreholes drilled by ANDRA (modified from Trouiller, 2006).

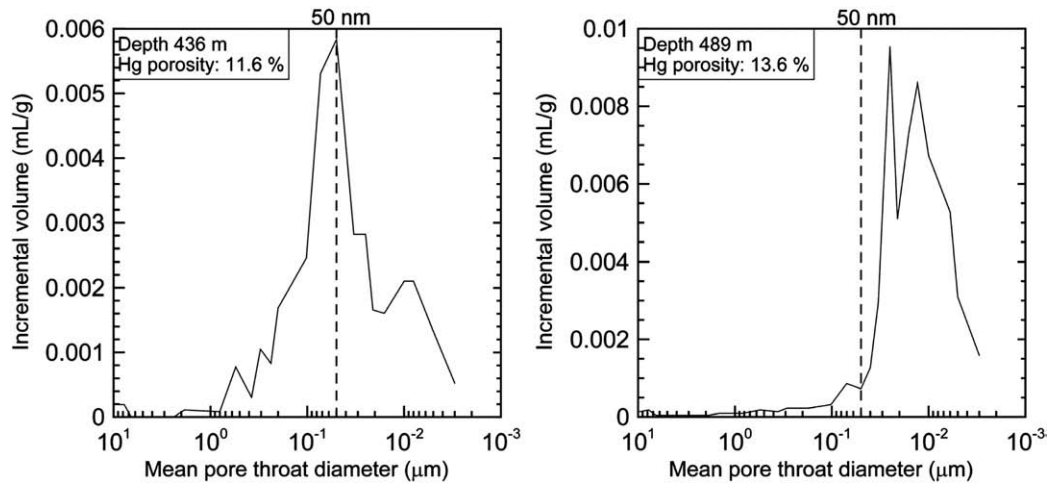


Fig. 3. Typical distributions of pore-throat diameters (Borehole EST205) (modified from Yven et al., 2007).

and temperature equal to 40% and 25 °C in average, respectively) until the mass remained constant (desaturation phase). In the second step (called the heating phase below) the same samples were heated successively at 70 °C, 80 °C, 90 °C, and 105 °C. Sample EST05-687 was heated to 75 °C, 85 °C, 95 °C, and 105 °C. Temperature was maintained constant during 24 h (48 h for sample EST05-687). The heating phase was started immediately after the desaturation phase. The mass of the samples at 105 °C allowed the determination of the water content during desaturation. Before and after each temperature change, the loss of mass and the complex resistivity spectrum were measured. The complex resistivity measurements were taken at least 5 h after removing the sample from the oven in order to reach thermal equilibrium.

SIP measurements were performed with the FUCHS-II apparatus starting at 12 kHz.  $N$  other decreasing frequencies were investigated from 12 kHz/ $2^N$ . Optical fibers were used to minimize electromagnetic cross-couplings between transmitter and receiver. The measured data were transferred to the base unit, where the apparent resistivity and the phase shift were determined. To reduce the signal-to-noise ratio, each spectra were repeated and added together 32 times in the frequency range [1.46–1500 Hz] and 24 times in the frequency range [0.18–0.73 Hz] and averaged. At each water content, at least two runs were performed.

To minimize electrode polarization (Vanhala and Soininen, 1995), measurements were performed with a four-electrode device using

medical electrodes. The potential (or measuring) electrodes and the current (or source) electrodes are electrocardiogram (ECG) Ag/AgCl electrodes (Asept Co.) and thin carbon films (Valutrode® electrodes from Axelgaard Manufacturing Co.). Silver–silver chloride (Ag/AgCl) electrodes are widely used in SIP measurements (Vanhala and Soininen, 1995). The ECG Ag/AgCl electrodes consists of a small metallic round piece (10 mm in diameter) galvanized by silver and covered with a soft sponge imbibed by an AgCl gel. The circular carbon films (50 mm diameter, 1 mm thick) used in electrotherapy were covered with a conductive adhesive gel. It provides a good electrical contact with the sample (care was taken to avoid the entrapment of air bubbles between the electrodes and the rock samples).

The accuracy of the four-electrode device was validated using porous and non-polarizable rocks. Limestone samples, free of clay minerals and saturated with a highly-conductive brine (0.1 Ωm), were chosen for that purpose. No polarization was observed between 0.18 Hz and 12 kHz except for the highest frequency value of 12 kHz for which a small but significant phase shift was observed likely associated with an electromagnetic coupling/noise effect. The existence of this phase shift implies a small error of 1 mrad on the measurements for frequencies higher than 6 kHz. To estimate the phase error associated with the instrument, the phase was measured on pure resistors ranging from 1 Ω to 100 kΩ. We used the measured phase values, i.e., the respective deviation from zero, to calculate the

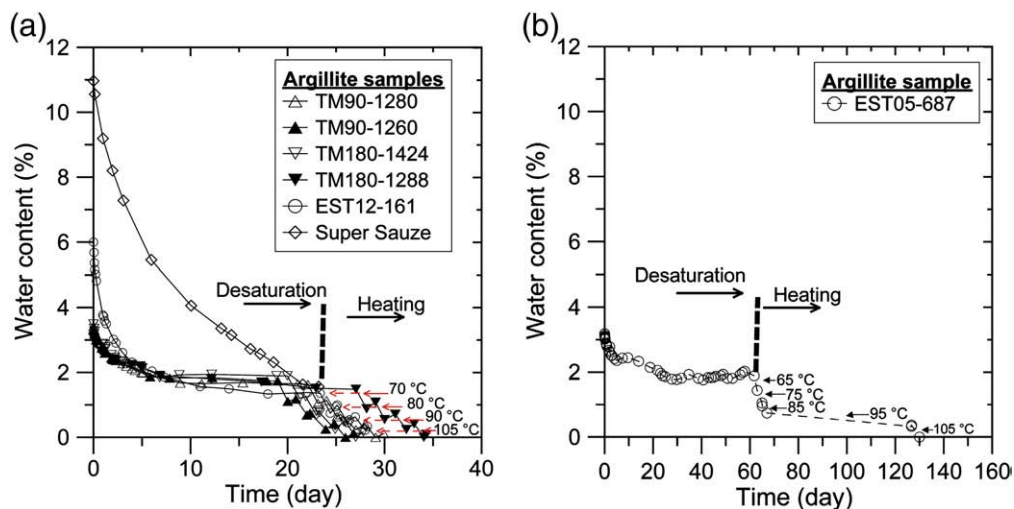


Fig. 4. Water content of the clay-rocks as a function of time. (a) Mass loss of the Tournemire samples, the Super-Sauze sample and the Bure sample EST12-161 as a function of time. (b) Mass loss of the Bure sample EST05-687 as a function of time.

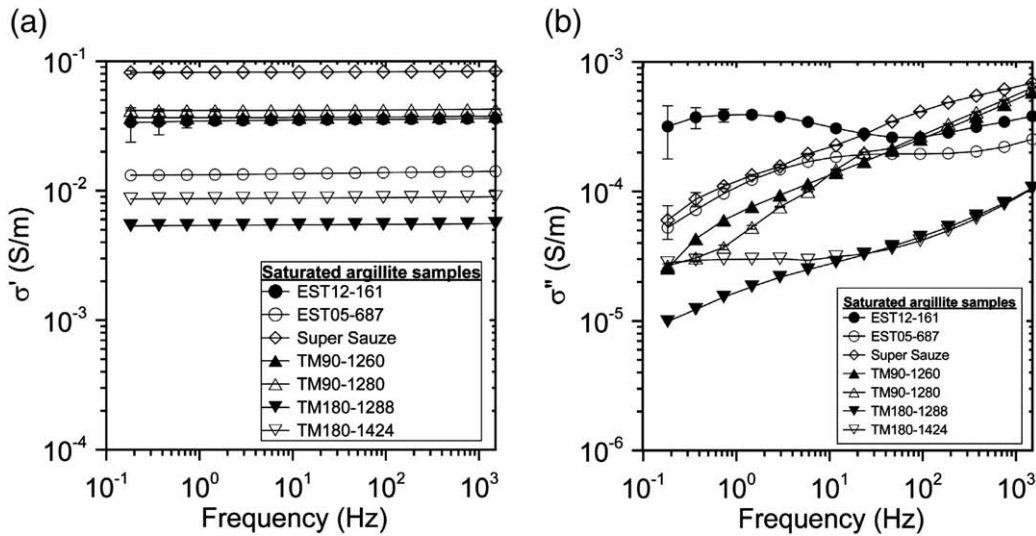


Fig. 5. Real (a) and imaginary (b) part of the complex conductivity. Error bars are calculated from the amplitude and phase errors that are obtained by the SIP-FUCHS II instrument.

errors of the real and imaginary parts of conductivity. The maximum phase error measured for 100 kΩ at 1500 Hz was 5 mrad. This error decreased drastically and non-linearly with the frequency down to 1 mrad at 0.18 Hz. The instrumental errors were larger at 10–1500 Hz and much lower at 0.18–10 Hz.

The major effects of the heating phase are (1) to remove a significant part of the bound water in the microporosity and (2) to generate textural changes associated with the shrinkage of the clay aggregates inducing microcracking in the samples (see Fig. 1 of Gasc-Barbier and Tessier, 2007). Microcracks are created in response to two processes. Heating induces local thermal stresses in the different minerals and the interstitial liquid because of the different thermal expansion coefficients. In turn, these thermal stresses induce local thermal strain incompatibilities and hence microcracks. In addition, cooling of the samples after removal from the oven generates a high tensile stress, which may exceed the low tensile strength of the argillaceous rock (Bérest and Weber, 1988). The average uniaxial tensile strength of Callovo-Oxfordian argillites is 2.6 MPa (Ghoreychi, 1999). Contrary to the heating phase, the desaturation phase involves mainly the water removal from the macropores and hence induces only moderate textural changes. Fig. 4a and b show the water content during desaturation and heating. At the end of the desaturation phase, the samples contained 2 mass% of water (relative humidity about 40%).

4. SIP measurements near saturation

The low-frequency resistivity can be expressed in terms of a complex conductivity  $\sigma^*$ . Polarization is primarily included in the imaginary part  $\sigma''$  whereas conduction is related to the real part  $\sigma'$  (Ulrich and Slater, 2004). The measured complex resistivity ( $\rho^* = 1/\sigma^*$ ) and the measured phase  $\phi$ , are not direct measurements of the polarization of the material. Fig. 5a and b show the real and imaginary parts of the complex conductivity in the initial state prior to desaturation. In Fig. 5a, spectra of  $\sigma'$  are nearly frequency independent. The higher conductivity (~0.08 S/m) is observed for the most porous clay-rock, the Super-Sauze sample. The smallest conductivity (~0.005 S/m) for the Tournemire sample TM180-1288. The lowest value of 0.005 S/m is associated with the anisotropy of the Tournemire clay-rock (Cosenza et al., 2007) perpendicularly to the bedding.

The spectra of the imaginary part of the complex conductivity of the Tournemire TM180-1288-Sample and the Super-Sauze samples are nearly linear in a log–log plot. Those of the Bure samples and Tournemire sample TM180-1424 show a flat maximum between  $10^{-1}$  and  $10^2$  Hz corresponding to relaxation times  $\tau$  from 0.002 s to 2 s. The  $\sigma''$  spectra do not show significant correlation with the CEC values (Table 1).

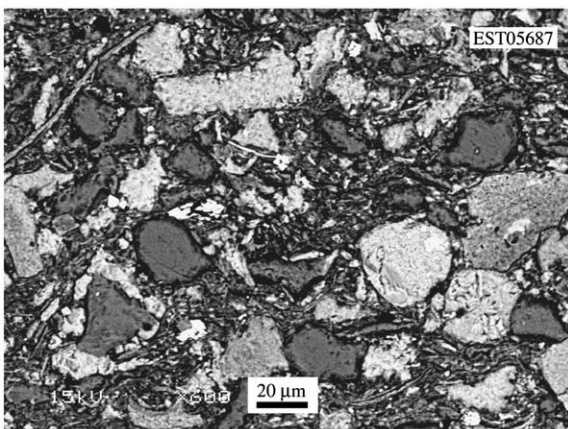


Fig. 6. Microscopy electronic photo of EST05-687 perpendicular to the stratification surface (Jorand, 2006).

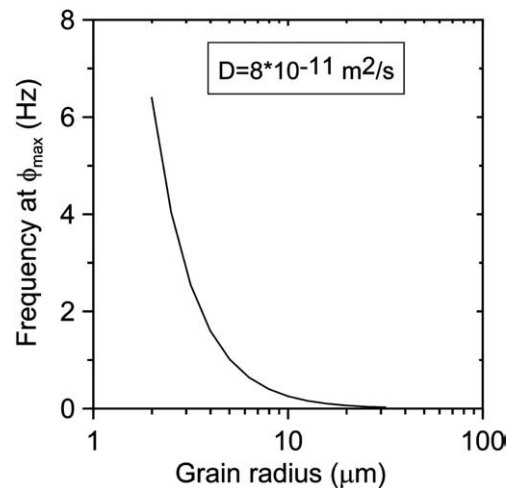


Fig. 7. The relaxation frequency estimated from the Schwartz's model as a function of the grain size.  $D = 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (Boisson et al., 2001). A change between 5 and 10  $\mu\text{m}$  can change the maximum phase shift from critical frequency from 1 Hz to 0.3 Hz.

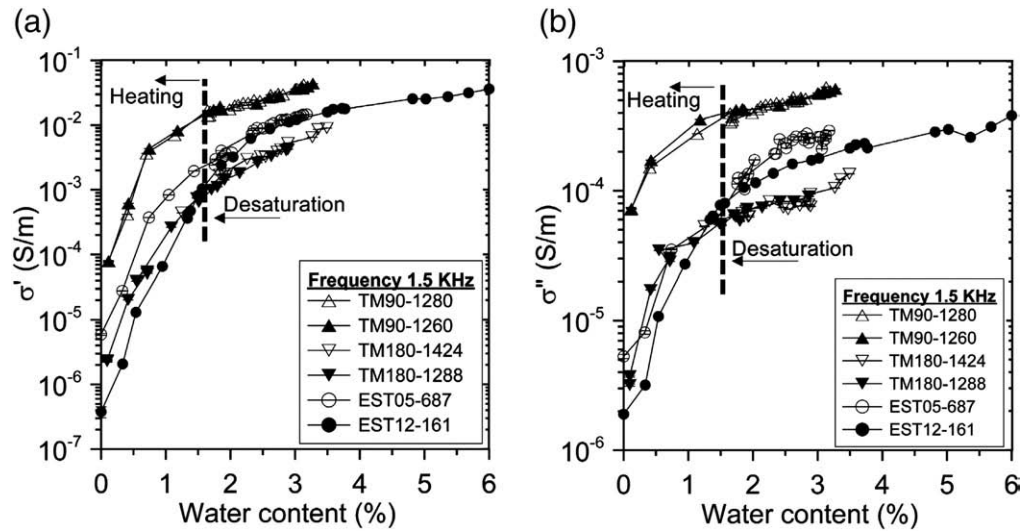


Fig. 8. (a) Real and (b) imaginary parts of conductivity at 1.5 kHz as a function of water content. Error bars are calculated from the amplitude and phase measurements obtained on pure resistors corresponding to the sample resistances.

A maximum of  $\sigma''$  is usually associated with a characteristic grain size (Klein and Sill, 1982) or pore size (Scott and Barker, 2003). Leroy et al. (2008) measured the low-frequency conductivity response of water-saturated packs of glass beads. At low-frequencies the electrochemical polarization is determined from the grain size distribution of the porous material. Leroy et al. (2008) observed two peaks corresponding to the grain size and to the roughness of the grains. In our case, the flat maxima of the Bure samples are probably related to the size of the non-clayey grains. Indeed, the microscopic observation indicated that grains of quartz and calcite of about  $20\ \mu\text{m}$  (Fig. 6). These coarse grains are surrounded by clay mineral particles. A rough estimation of the main relaxation times  $\tau$  was obtained from the equation:  $\tau = R^2/2D$  (Schwarz, 1962; Leroy et al., 2008) where  $R$  mean radius of the grains, and  $D$  the diffusion coefficient of ions in the interstitial water. If  $R = 10\ \mu\text{m}$  and  $D = 8 \times 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s}$  (see Boisson et al., 2001),  $\tau = 0.625\ \text{s}$ . The corresponding relaxation frequency is about 0.3 Hz. Since the relaxation frequency is very sensitive to small changes of the grain size (Fig. 7), this order of magnitude is consistent with the values of the flat maxima in Fig. 5b.

### 5. Effect of drying on SIP measurements

The low-frequency conductivity increased with the water content (Figs. 8a and 9a). The salt concentration of the remaining pore water during desaturation has a low impact on the conductivity response. Anisotropy influences significantly the electrical properties. The samples obtained in the horizontal boreholes (TM90-1260 and TM90-1280) show higher conductivity in comparison to those extracted from the vertical boreholes (TM180-1424, TM180-1288, EST05-687, EST12-161). The conductivity measured parallel and normal to the stratification differed by one order of magnitude.

Considering the desaturation phase, the real conductivity of samples of the horizontal boreholes (TM90 samples) was 3 to 5 times larger than those of the vertical boreholes (TM180 and EST samples). Among the samples from the vertical boreholes, EST05-687 and EST12-161 show the highest real conductivities due to the higher water content and their higher CEC (Table 1). During desaturation, small differences were noticed between the conductivity at 0.18 and 1.5 kHz. The real conductivity spectrum is nearly flat for this frequency

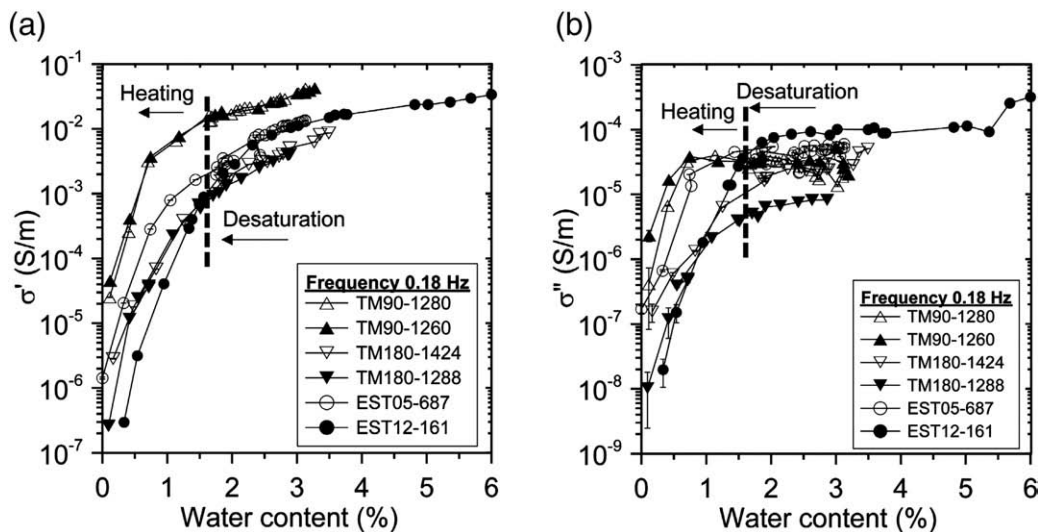
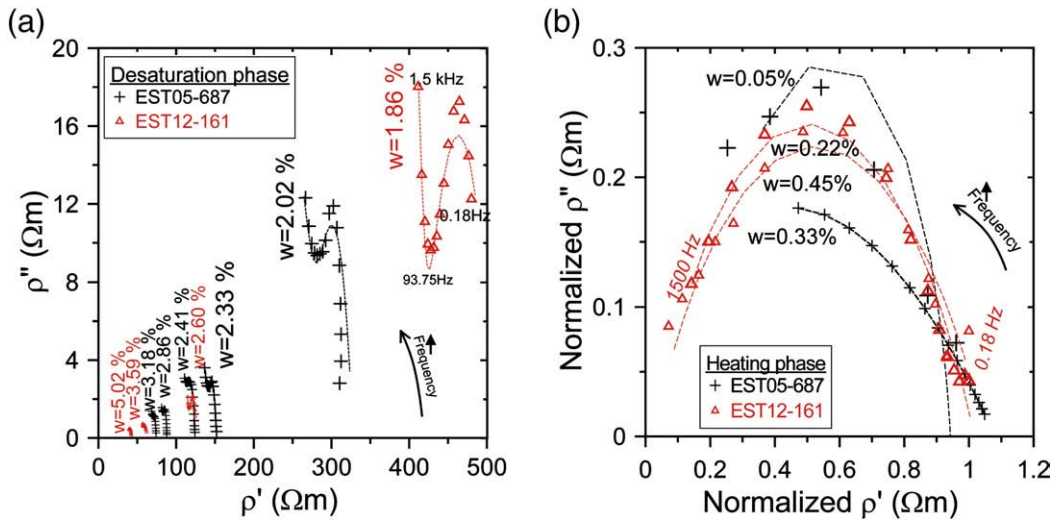


Fig. 9. (a) Real and (b) imaginary parts of conductivity at 0.18 Hz as a function of water content. Error bars as in Fig. 8.



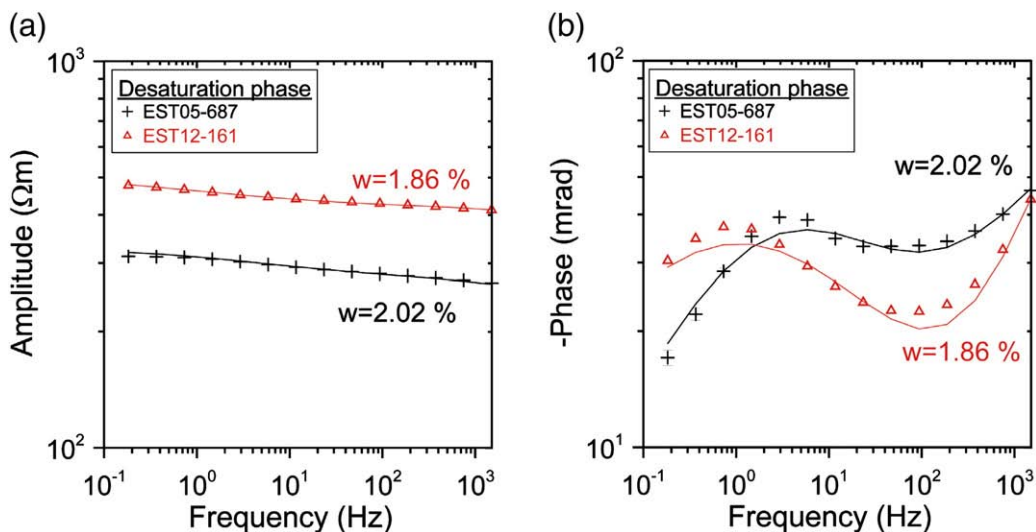
**Fig. 10.** Experimental and modelled resistivity spectra obtained during (a) desaturation (modelled by the double Cole–Cole model), (b) heating (modelled by the generalized Cole–Cole model) in an Argand diagram. The real and imaginary parts in heating phase are normalized by the greatest value taken in each spectrum.

range. Thus, removal of the free water from the macropores does not significantly influence the real conductivity spectrum at low frequencies. When a saturated rock sample is dried at ambient temperature conditions, it will release water from the largest pores (following the Jurin’s law, e.g., Baver et al., 1972). The process continues until equilibrium is reached: the capillary forces existing at the air–water–solid interface are balanced by the gravity forces. During heating, the real conductivity decreases by more than two orders of magnitude. The spectrum between 0.18 and 1.5 kHz was strongly distorted because of the desorption of a significant part of bound water in the micropores and textural changes associated with the shrinkage of the clay particles.

Textural changes of the clay minerals due at high suction pressure and temperature have been investigated on clay minerals rock samples in three experimental studies. Gasc-Barbier and Tessier (2007) performed wetting–drying tests on small samples from the Bure site at the relative humidities of (RH) range of 20–100%. Using mercury intrusion porosimetry on wet samples, they showed that strong drying caused microcracks generated by the shrinkage of the

clay minerals. Confocal microscopy observations has confirmed that these microcracks were mainly localized at the boundary between the silica or calcite grains and the clay minerals (Fig. 1 of Gasc-Barbier and Tessier, 2007). Montes et al. (2004) obtained similar results using ESEM: the hydration and/or dehydration (until RH=2.5%) of swelling clay minerals in Bure argillite sample lead to strong structural changes including formation of cracks at the surface of the sample, aggregation/disaggregation of the particles, and opening/closing of pores and/or cracks. Bounenni (2002) dehydrated three argillites samples from the Bure Site in a microwave oven which led to temperatures up to 134 °C and also induced microcracks.

The quadrature conductivity  $\sigma''$  versus the water content (Figs. 8b and 9b) revealed that the real and imaginary conductivity decreased continuously with the water content. Figs. 8b and 9b showed similar trends between the quadrature conductivity and the in-phase conductivity except for the quadrature conductivity at low-frequency (0.18 Hz). During desaturation  $\sigma''$  did not change too much as the water content decreased. As the heating begins,  $\sigma''$  decreased strongly. Consequently,  $\sigma''$  seems to be a good indicator at very low-frequency



**Fig. 11.** Amplitude (a) and phase (b) spectra obtained during the desaturation phase (modelled by the double Cole–Cole model) for the Bure site samples.

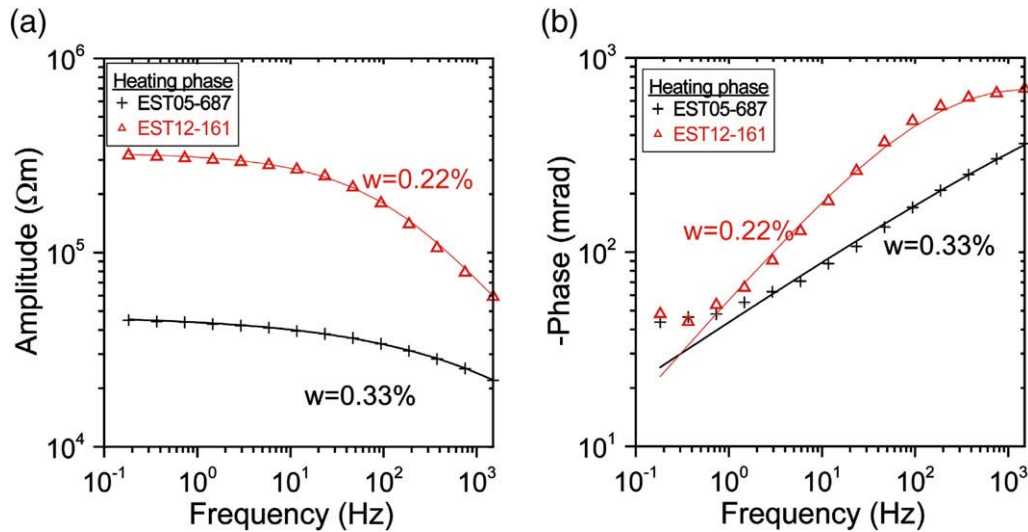


Fig. 12. Amplitude (a) and phase (b) spectra obtained during the heating phase (modelled by the generalized Cole–Cole model) for the Bure site samples.

(0.18 Hz) to discriminate the loss of free water from the macropores and the loss of water from the micropores associated with textural changes.

6. Modeling

The generalized form of the Cole–Cole model (Vanhala, 1997) is:

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

where  $\rho_0$  is the direct-current (DC) resistivity ( $\Omega$  m),  $m$  is the chargeability (dimensionless),  $c$  and  $a$  are two Cole–Cole exponents,  $\tau$  is a relaxation time (s);  $\omega$  is the angular frequency, and  $i^2 = -1$ . With  $a=1$ , Eq. (1) reduces to the classical Cole–Cole model. The Cole–Cole phase spectrum is symmetrical and  $c$  gives the slope of the phase spectrum in a double logarithmic plot (Major and Silic, 1981). Eq. (1) with  $c=1$  defines the Cole–Davidson model characterized by an

asymmetrical circular arc in an Argand diagram (Davidson and Cole, 1950). Pelton et al. (1978) defined the double Cole–Cole model by:

$$\rho^*(\omega) = \rho_0 \left\{ 1 - m_1 \left[ 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau_1)^{c_1}} \right] \right\} \left\{ 1 - m_2 \left[ 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau_2)^{c_2}} \right] \right\}, \quad (2)$$

where  $\rho_0$  is the DC resistivity (in  $\Omega$  m),  $m_1$  and  $m_2$  are chargeabilities,  $c_1$  and  $c_2$  are Cole–Cole exponents (dimensionless),  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are time constants (in s), and  $\omega$  is the angular frequency. The index 1 and 2 refer to lower and higher frequency dispersions, respectively. The first Cole–Cole model was traditionally used to represent the low-frequency dispersion and the other to represent electromagnetic (EM) coupling. However, the formulation can also be used to model the influence of the superposition of different grain or pore size distributions.

The SIP spectra were inverted using the non-linear iterative least-square method proposed by Tarantola and Valette (1982) using the generalized Cole–Cole and the double Cole–Cole models given above. In the inversion process, the modified Cole–Cole parameters,  $\text{Log} \rho_0$  and  $\text{Log} \tau$  were considered. The input data used in the inversion

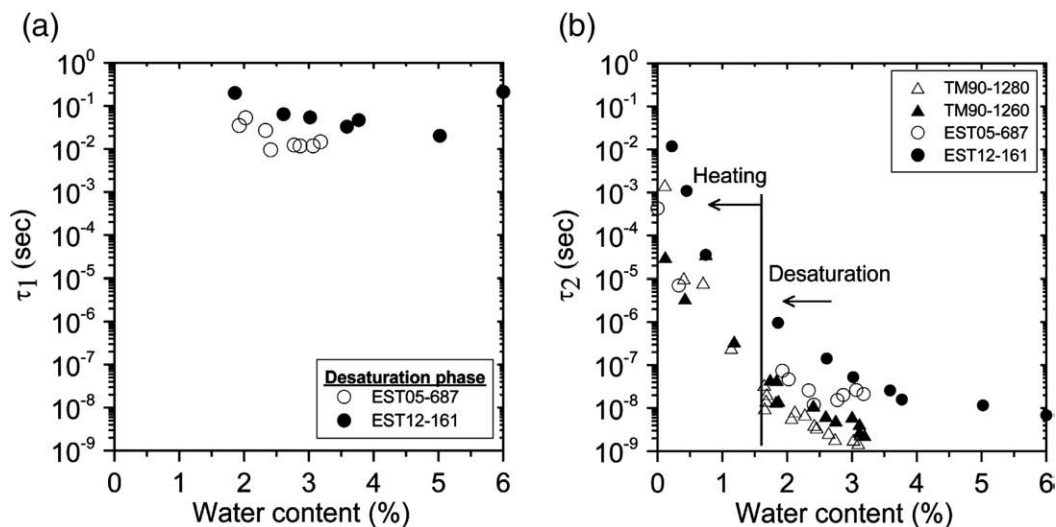
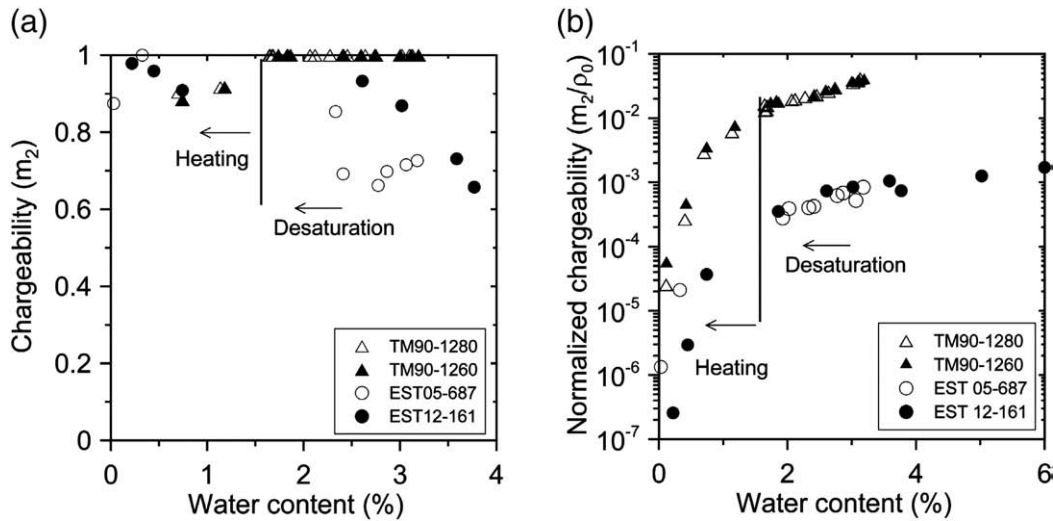


Fig. 13. Time constants of the Cole–Cole model obtained by inversion of experimental data as a function of the water content. (a) Inverted time constant,  $\tau_1$ , obtained from the double Cole–Cole model for desaturation.  $\tau_1$  refers to the lower frequency part of the spectrum. (b) Time constants,  $\tau_2$ , for desaturation obtained from the same double Cole–Cole inversion but for the induced polarization diffusion in the higher part of the spectrum. Generalized Cole–Cole time constants are obtained from heating phase data.



**Fig. 14.** Chargeability (a) and normalized chargeability (b) of Cole–Cole model obtained by inversion of experimental data as a function of water content. Inverted chargeabilities,  $m_2$ , are obtained from the double Cole–Cole model for desaturation phase and from generalized Cole–Cole model for heating phase.  $m_2$  refers to the frequencies of higher part of the double Cole–Cole model phase spectrum.

process were the real and imaginary parts of complex resistivity  $\rho^*$ , calculated from the amplitude and phase values measured at different frequencies. We used the following Root Mean Square (RMS) error as the criterion to quantify the quality of the fit:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho'_{ci} - \rho'_{di})^2 + \sum_{i=1}^N (\rho''_{ci} - \rho''_{di})^2}{N}} \quad (3)$$

where  $\rho'_{ci}$  and  $\rho''_{ci}$  are the real and imaginary parts of the complex resistivity  $\rho^*$  from the model and  $\rho'_{di}$  and  $\rho''_{di}$  are the real and imaginary parts of the measured complex resistivity, and  $N$  is the number of frequencies used to obtain a complex resistivity spectrum.

In the desaturation phase, the inversion of EST05-687 and EST12-161 data shows two distinct dispersions (Fig. 10a). In an Argand diagram, the first dispersion is in the frequency range from 0.18 to 94 Hz (takes the form of a semicircle) and the second dispersion between 94 Hz and 1.5 kHz. The double Cole–Cole formulation provides a better fit of the data by comparison with the generalized Cole–Cole model. Fig. 10b illustrates the Argand diagram of the data inversions corresponding to the heating phase. Among the two considered models, the better agreement with the SIP spectra is obtained with the generalized Cole–Cole model. This model reproduces very well the specific asymmetrical arcs observed in the Argand diagram of the complex resistivity. In the heating phase (water content <0.33 in Fig. 10b), one dispersion was observed in the whole frequency range. When the major part of bound water around the quartz and calcite grains was eliminated, the dispersion at lower frequencies (observed in desaturation phase) also disappeared.

Figs. 11 and 12 show the amplitude and the phase spectra during the desaturation and heating phases for the two Bure site samples. Contrary to desaturation phase, the amplitude during the heating phase (Fig. 11a) is strongly dependent on the frequency. A maximum resistivity of 300 k $\Omega$  is reached in the low part of the EST12-161 spectrum. The models fit well the observed amplitudes. The agreement between the models and the phase data is still good (Figs. 11b and 12b), but the phase exhibits a more complex behaviour that is difficult to quantify with the conventional empirical models described above.

Figs. 13 and 14 show the relaxation times  $\tau_1$  and  $\tau_2$  and the chargeabilities as a function of the water content. The double Cole–Cole model was used to model the desaturation phase (see parameters  $\tau_1$  and  $\tau_2$  in Fig. 13a and b, respectively) and the generalized Cole–Cole

model to model the heating phase (Fig. 13b). The inverted two relaxation times have distinct relationship to the water content:  $\tau_1$  was nearly constant during desaturation (Fig. 13a) while the second relaxation time (Fig. 13b) was very sensitive to changes of the water content. Although two different models (the double Cole–Cole model and the generalized Cole–Cole model) were used, the changes of  $\tau_2$  during drying (desaturation and heating) showed a remarkable continuity (Fig. 13b). Since  $\tau_2$  increases strongly (by three orders of magnitude) during heating, the physical processes involved may be related to textural changes (i.e., microcracks) or/and polarization process associated with the bound water in the micropores.

Fig. 14a shows the inverted chargeabilities during desaturation and heating. The chargeabilities  $m_1$  and  $m_2$  refer to the lower and higher part of the spectra, respectively. The chargeability plotted for the heating phase (Fig. 14a) is obtained from the generalized Cole–Cole model. During the inversion,  $m_2$  of Tournemire site samples (samples TM90-1280 and TM90-1260) were close to 1. Consequently, in the following and only for the Tournemire site samples,  $m_2$  was taken as a constant equal to 1 during desaturation. Considering the samples from Bures (samples EST05-687 and EST05-161), the inverted chargeabilities do not show any significant change during the desiccation and heating. The normalized chargeability is obtained by dividing the chargeability by the DC resistivity  $m_N = m/\rho_0$  (Fig. 14b). It is used to separate the effects of ohmic conduction from polarization (Lesmes and Frye, 2001; Slater and Lesmes, 2002). The normalized chargeability increases with the water content (like the imaginary part of the complex conductivity, see also Ulrich and Slater, 2004, for sands).

### 7. Conclusions

SIP measurements were conducted on different types of well-characterized clay-rocks from Tournemire and Bure test sites and from the Super-Sauze earthflow. The SIP spectra were recorded during desaturation at ambient air followed by heating to 105 °C. The quadrature conductivity  $\sigma''$  is a good indicator, at very low-frequency (0.18 Hz), of the loss of free water from the macropores and the micropores. The loss of water in the micropores was associated with textural changes. The amplitude of the polarization processes at very low-frequencies was controlled mainly by the clay minerals and not by the macropores. The non-clayey grains (calcite and quartz) had a significant effect on the low-frequency spectrum. The generalized Cole–Cole model is the most appropriate phenomenological model to monitor changes in the water content of clay-rocks at low saturation.

## Acknowledgements

This research was supported by ANR-ECCO project (POLARIS) and GDR FORPRO. The authors thank ANDRA (Scott Altmann and Daniel Coelho) and IRSN (J-C Gros, J. Cabrera, and K. Ben-Slimane). We thank A. Kemna and an anonymous reviewer for their thoughtful comments that have significantly improved the initial manuscript. This is IPG contribution 2460.

## References

- Baver, L.D., Gardner, W.H., Gardner, W.R., 1972. Soil physics. J. Wiley & Sons, New York, United States of America.
- Bérest, P., Weber, Ph., 1988. La Mécanique des Roches. Ed. BRGM, Orléans.
- 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. doi:10.1029/2005WR004202.
- Boisson, J.-Y., Bertrand, L., Heitz, J.-F., Golvan, Y., 2001. In-situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire Tunnel, Southern France. *Hydrogeology Journal* 9, 108–123.
- Bonin, B., 1998. Deep geological disposal in argillaceous formations: studies at the Tournemire Test Site. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 315–330.
- Bossart, P., Meier, P., Moeri, A., Trick, T., Mayor, J.-C., 2002. Geological and hydraulic characterization of the disturbed zone in the Opalinus Clay of the Mont Terri Rock Laboratory. *Engineering Geology* 66 1–2, 19–38.
- Bounenni, A., 2002. Etude expérimentale de l'effet de l'endommagement sur la perméabilité des roches. Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (in French).
- Ciesielski, H., Sterckeman, T., 1997. A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie* 17, 9–16.
- Cosenza, P., Ghorbani, A., Florsch, N., Revil, A., 2007. Effects of drying on the low-frequency electrical properties of Tournemire argillites. *Pure and Applied Geophysics* 164 (10), 2043–2066. doi:10.1007/s00024-007-0253-0.
- Cosenza, P., Ghorbani, A., Revil, A., Zamora, M., Schmutz, M., Jougnot, D., Florsch, N., 2008. A physical model of the low-frequency electrical polarization of clay-rocks. *Journal of Geophysical Research* 113, B08204. doi:10.1029/2007JB005539.
- Davidson, D.W., Cole, R.H., 1950. Dielectric relaxation in glycerine. *Journal of Chemical Physics* 18, 1417.
- Gasc-Barbier, M., Tessier, D., 2007. Structural modifications of a hard deep clayey rock due to hygro-mechanical solicitations. *International Journal of Geomechanics* 7, 227–235.
- Ghoreychi, M., 1999. Comportement rhéologique et couplages thermo-hydro-mécaniques dans les argillites de l'Est: expériences macroscopiques et analyses microscopiques. Actes des Journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc, France, 20–21 Oct. 1997. EDP Sciences, Les Ulis, France, pp. 108–126.
- Gibert, D., Nicollin, F., Kergosie, B., Bossart, P., Nussbaum, C., Grislin-Mouëzy, A., Conil, F., Hoteit, N., 2006. Electrical tomography monitoring of the excavation damaged zone of the Gallery 04 in the Mont Terri rock laboratory: field measurements and relationship with structural geology. *Applied Clay Science* 32, 21–34.
- Jorand, R., 2006. Etude expérimentale de la conductivité thermique Application au forage EST 205 du site de Meuse/Haute Marne (ANDRA). Ph.D. Thesis, Institut de Physique du Globe de Paris (in French).
- Klein, J.D., Sill, W.R., 1982. Electrical properties of artificial clay-bearing sandstone. *Geophysics* 47 (11), 1593–1605.
- Kruschwitz, S., Yaramanci, U., 2004. Detection and characterization of the disturbed rock zone in claystone with complex resistivity method. *Journal of Applied Geophysics* 57, 63–79.
- Leroy, P., Revil, A., Altmann, S., Tournassat, C., 2007. Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (5), 1087–1097. doi:10.1016/j.gca.2006.11.009.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P., Ghorbani, A., 2008. Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science* 321, 103–117.
- Lesmes, D.P., Frye, K.M., 2001. Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization responses of Berea sandstones. *Journal of Geophysical Research* 106, 4079–4090.
- Major, J., Silic, J., 1981. Restrictions on the use of Cole–Cole dispersion models in complex resistivity interpretation. *Geophysics* 41, 916–931.
- Malmgren, L., Saiang, D., Töyrä, D., Bodare, A., 2007. The excavation disturbed zone (EDZ) at Kirunavaara mine, Sweden, by Seismic measurements. *Journal of Applied Geophysics* 61 (1), 1–15.
- Matray, J.-M., Savoye, S., Cabrera, J., 2006. Desaturation and structure relationships around drifts excavated to the well-compacted Tournemire's argillite 'Aveyron, France. *Engineering Geology* 90 1–2, 1–16.
- Montes, H.G., Duplay, J., Martinez, L., Escoffier, S., Rousset, D., 2004. Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions. *Applied Clay Science* 25, 187–194.
- Pelton, W.H., Ward, S.H., Hallof, P.G., Sill, W.R., Nelson, P.H., 1978. Mineral discrimination and removal of inductive coupling with multi-frequency IP. *Geophysics* 43, 588–609.
- Pusch, R., 2006. Clays and nuclear waste management. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, pp. 703–716.
- Schmutz, M., 2000. Apports des méthodes géophysiques à la connaissance des glissements-coulées développés dans les marnes noires. Application à Super-Sauze (Alpes de Haute Provence, France). Ph.D. Thesis (in French), Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Schwarz, G., 1962. A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution. *Journal of Physical Chemistry* 66, 2636–2642.
- Scott, J.B.T., Barker, R.D., 2003. Determining pore-throat size in Permian-Triassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy. *Geophysical Research Letters* 30 (9), 1450. doi:10.1029/2003GL016951.
- Seigel, H., Nabighian, M., Parasnis, D.S., Vozoff, K., 2007. The early history of the induced polarization method. *The Leading Edge* 312–321 March 2007.
- Slater, L.D., Lesmes, D., 2002. IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics* 67, 77–88.
- Spies, T., Eisenblättern, J., 2001. Acoustic emission investigation of microcrack generation at geological boundaries. *Engineering Geology* 61, 181–188.
- Tarantola, A., Valette, B., 1982. Generalized non linear inverse problem solved using the least square criterion. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 20 (2), 219–232.
- Trouiller, A., 2006. The Callovo-Oxfordian of the Paris Basin: from its geological context to the modelling of its properties. *Comptes Rendus Geoscience* 338, 815–823.
- Tsang, C.-F., Bernier, F., Davies, C., 2005. Geohydraulic processes in the Excavation Damaged Zone in crystalline rock, rock salt and plastic clays in the context of radioactive waste disposal. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 42 (1), 109–125.
- Ulrich, C., Slater, L.D., 2004. Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands. *Geophysics* 69, 762–771.
- Vanhala, H., 1997. Laboratory and Field Studies of Environmental and Exploration Applications of the Spectral Induced Polarization (SIP) Method. Ph.D. Dissertation, Helsinki University of Technology.
- Vanhala, H., Soininen, H., 1995. Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil samples. *Geophysical Prospecting* 43, 655–676.
- Yven, B., Sammartino, S., Géraud, Y., Homand, F., Villiéras, F., 2007. Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute Marne region (Eastern Paris basin). *Bulletin de la Société Géologique de France* 178, 73–90.