



Loi d'Archie dans les micromodèles

Boris Kozlov

► To cite this version:

Boris Kozlov. Loi d'Archie dans les micromodèles. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . pastel-00787506

HAL Id: pastel-00787506

<https://pastel.hal.science/pastel-00787506>

Submitted on 12 Feb 2013

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique de la Particule à la Matière Condensée
ED 389

Présentée par

Boris Kozlov

Réalisée dans le cadre de l'ESPCI
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Loi d'Archie dans les micromodèles

soutenue le 27/06/2012

devant le jury composé de :

M. Patrick TABELING Directeur de thèse

M. Huai Zhi LI Rapporteur

M. Marc PRAT Rapporteur

M. Dominique GOBIN Examineur

M. Valérie CABUIL Examineur

M. Michel LAGUËS Membre invité

Table des matières

Introduction	1
1.1 Contexte pétrolier	5
1.1.1 Aperçu historique	5
1.1.2 Introduction dans les techniques basiques et modernes de prospection électrique de l'industrie pétrolière.....	7
1.1.3 Conclusion sur l'aperçu des différents outils de prospection électrique.	11
1.2 Interprétation de la mesure électrique en terme de quantités d'hydrocarbures: la loi d'Archie et l'expérience de calibration	12
1.2.1 L'expérience de calibration.....	12
1.3. Le schéma complet de la mesure de conductivité utilisée dans l'industrie pétrolière et la motivation industrielle pour ce travail de recherche.	17
1.3.2 La motivation industrielle pour ce travail de recherche.....	18
1.4 Introduction à la loi d'Archie.	18
1.5 Introduction à la partie théorique.	23
1.5.1 Les théories du milieu effectif	24
1.5.2 La théorie de percolation	25
1.6 Introduction à la partie expérimentale.	26
1.6.3 Ecoulements dans les réseaux microfluidiques: considérations de bases	27
 Les théories de milieu effectif appliquées à la conductivité des milieux hétérogènes	 33
2.1 Principe général des théories de type EMT.	33
2.2 EMT basiques	36
2.2.1 L'EMT de Maxwell (EMT de type ATA pour la conductivité électrique).....	36
2.2.2 l'EMT de Bruggeman (EMT de type CPA pour la conductivité électrique)	38
2.2.3 Réseaux de résistances et l'EMT de Kirkpatrick.....	39
2.3 Les EMT dérivées de l'EMT basique de Bruggeman.....	42
2.3.1 DEM – Differential effective-medium theory	42
2.3.2 EMTDD – Effective-medium theory with dipole-dipole interactions.	43
2.3.3 REMA de Sahimi pour la percolation de lien dans un réseau de conductances.	44
2.3.4 L'EMT de Kirkpatrickpour la percolation de site.	45
2.3.5 DEM pour les réseaux de conductance construits à la Kirkpatrick	46
2.4 L'analyse des théories EMT appliquées à la conductivité électrique	48
2.4.1 Sommaire des principes utilisés dans les descriptions EMT dérivées de l'EMT basique de Bruggeman ..	48
2.4.2 Descriptions EMT appliquées à la loi d'Archie.....	48
2.4.3 Conclusions et perspectives.....	49

La théorie de la percolation et la loi d'Archie	51
3.1 Principaux résultats de la théorie de Percolation concernant la conductivité électrique.	51
3.1.1 Les différentes classes d'universalités	52
3.1.2 Percolation et la loi d'Archie	53
3.2 Article : Universality of 3D percolation exponents and first-order corrections to scaling for conductivity exponents	54
3.3 Réflexion sur la loi d'Archie appliquée aux réseaux de conductances	63
3.3.1 Analogie de la loi d'Archie appliqué aux réseaux réguliers de conductances.	63
3.4 Conclusion sur la partie théorique	67
Dispositif expérimental	69
4.1 Le système expérimental	70
4.1.1 Technologies classiques de microfabrication	70
4.1.2 Méthode de texturation du mouillage	75
4.1.3 Les géométries des microsystèmes:	76
4.2 Mise en œuvre des écoulements	81
4.3 Le système de mesure	82
4.3.1 Mesure optique	83
4.3.2 Mesure de la conductivité	85
Résultats expérimentaux	89
5.1 La loi d'Archie dans les microsystèmes.	89
5.2 Des résultats expérimentaux complémentaires	107
5.2.1 Des évidences optiques de transition de percolation et de reproductibilité des expériences	107
5.2.2 Analyse des fluctuations	112
5.2.3 Des images en fluorescence de bulle dans un canal rectangulaire.	114
Conclusion et perspectives	117
Conclusion sur la partie théorique	117
Conclusion sur la partie expérimentale	117
Annexe A	119
Bibliographie	125

Chapitre 1

Introduction

La conductivité électrique des milieux poreux et des matériaux composites est un sujet de recherche riche et étendu. Son développement continue depuis la fin du dix-neuvième siècle, lorsque Maxwell a suggéré des premières approches théoriques. Les propriétés du transport électrique dans ces milieux peuvent être intéressantes en tant que telles quand il s'agit par exemple d'augmenter la conductivité du mélange des matériaux mais aussi comme un moyen d'étude de leur structure et de leur composition. De manière générale en géophysique la structure des couches terrestres est étudiée notamment grâce à la mesure de leur conductivité. Par ailleurs, dans l'industrie pétrolière, la quantité d'hydrocarbure dans un réservoir est établie principalement sur la base de cette mesure. Par conséquent, les impacts économiques liés à la qualité de l'interprétation des mesures de conductivité sont considérables.

En dépit de la grande diversité des milieux poreux ou des matériaux composites, il existe une loi qui s'applique pour l'ensemble de ces milieux. En se basant sur les études des roches sableuses et des packs de sable artificiels, Gustav Archie introduisit en 1942 une loi empirique qui relie la porosité ϕ et la fraction volumique de pores remplis par le fluide conducteur (saumure) S_w , à la conductivité électrique σ [1]:

$$\sigma = \sigma_w \phi^m S_w^n,^1 \quad (1.1)$$

où σ_w est la conductivité de la saumure et m, n sont les paramètres de fit.

Initialement, cette loi a été établie sur des roches sableuses. Aujourd'hui une liste non exhaustive de milieux où elle s'applique contient plusieurs type des milieux: les glacières, le magma lors de sa cristallisation (aux températures 1350-1018°C), le mélange de nanotubes de carbone dans les solutions aqueuses, le mélange de billes de verre fondu saturé avec un électrolyte, la conductivité du nickel poreux etc... Toutefois de nombreux cas de son invalidité sont aussi observés dans différents milieux. Il est intéressant de noter que ce sont souvent des systèmes physiques dérivés des systèmes où la loi s'applique. La loi d'Archie dans sa forme originale ne s'applique donc pas dans les roches préférentiellement mouillées à l'huile (contrairement aux roches hydrophiles), les billes élastiques (à la place des billes de verre fondu) immergées dans l'eau salée, la poudre α -Al₂O₃ diluée dans différentes solutions aqueuses de chlorite (en fonction des propriétés de phase solide immergées la loi peut être valide ou pas).

¹ Dans sa formulation originale la loi est formulé en terme de résistivité: $R = R_w / (\phi^m S_w^n)$. Actuellement les deux formulations sont couramment utilisées dans la littérature scientifique.

Des recherches théoriques et expérimentales sur les fondements physiques de la loi d'Archie ont été entreprises. Différentes nouvelles formulations de la loi ont aussi été proposées par plusieurs auteurs, agrandissant ainsi son champ d'application. Toutefois, certaines questions sur le plan théorique restent toujours ouvertes ou controversées. D'autre part, la majorité des données expérimentales sont incomplètes car elles sont obtenues sur des milieux hétérogènes non transparents avec des propriétés géométriques complexes.

Ce travail est consacré à l'étude de ces problématiques : le fondement théorique de la loi d'Archie, l'étude expérimentale originale dans les poreux artificiels transparents. La thèse comprend deux parties : la partie théorique qui porte sur l'étude du domaine de validité de la théorie de percolation et l'étude expérimentale de la conductivité dans les micromodèles (les milieux poreux artificiels, bi-dimensionnels, transparents).

Ce manuscrit est composé de six chapitres. Dans le Chapitre 1 nous donnons un aperçu historique de la méthode de prospection électrique des gisements du pétrole ainsi que des méthodes et des problématiques actuelles rencontrées dans l'industrie. Ce chapitre contient également l'aperçu des travaux théoriques consacrés à la conductivité des milieux hétérogènes. Plus précisément, il s'agit des théories de milieu effectif et des théories de percolation. La deuxième partie de ce chapitre porte sur les phénomènes liés aux écoulements à petite échelle avec la présentation des résultats obtenus dans les micromodèles. Dans le Chapitre 2, on présente en détail différentes théories de milieu effectif en se focalisant sur celles qui ont été appliquées à la loi d'Archie. Ces théories sont utilisées également dans la modélisation des résultats expérimentaux présentés dans la deuxième partie de la thèse. Dans le Chapitre 3 nous analysons le domaine de validité de la théorie de percolation, puis en s'appuyant sur les résultats de cette étude nous reconsidérons le fondement théorique de la loi d'Archie. La deuxième partie de la thèse, consacrée aux études de conductivité électrique dans les micromodèles, commence par le Chapitre 4, dans lequel nous décrivons le dispositif expérimental et les techniques de fabrication utilisées pour les micromodèles. Dans le Chapitre 5, les résultats expérimentaux sont présentés, ainsi que leur modélisation, par des approches théoriques connues ou originales. Dans le Chapitre 6 nous concluons.

1.1 Contexte pétrolier

1.1.1 Aperçu historique

En 1911, Conrad Schlumberger effectue dans un laboratoire les premières expériences qui avaient pour but d'établir si les minerais métalliques manifestent des propriétés électriques particulières et s'ils peuvent être découverts grâce à ces propriétés [2]. Dans un premier temps, il applique le courant à la surface en deux points et investit le changement des lignes équipotentiels dû à la présence des métaux. En 1912 les essais sur le terrain s'avèrent être un succès. De plus il démontre que ces mesures apportent des informations d'ordre général sur la structure géologique du sous-sol. Par la suite, lorsqu'il s'associe en 1919 avec son frère Paul Schlumberger, un paramètre qualitatif - la résistivité électrique - est introduite pour mieux caractériser les terrains, et le développement des outils industriels est engagé. En vue de gérer le succès commercial de la nouvelle technique, l'entreprise de prospection électrique est créée en 1920 et est installée 42 rue Saint-Dominique à Paris (le siège actuel de Schlumberger).

Naturellement, le besoin de connaître les propriétés de terrains de plus en plus profondes conduit à l'étape suivante dans le développement de technique de Schlumberger. Dès lors en 1927, la première prospection électrique d'un gisement d'hydrocarbure est réalisée sur le site de Pechelbronn (France) avec des premières mesures électriques du sous-sol par l'entreprise des frères Schlumberger. Le dispositif expérimental correspondant se constituait simplement des sondes pourvues d'électrodes, d'un camion (voir Fig. 1.1) et d'un générateur stationné non loin.



FIGURE 1.1 – Camion en exploration. Californie 1932 [2].

Le schéma du dispositif expérimental ainsi que le premier enregistrement (log) obtenu sont présentés sur la figure 1.2 ci-dessous:

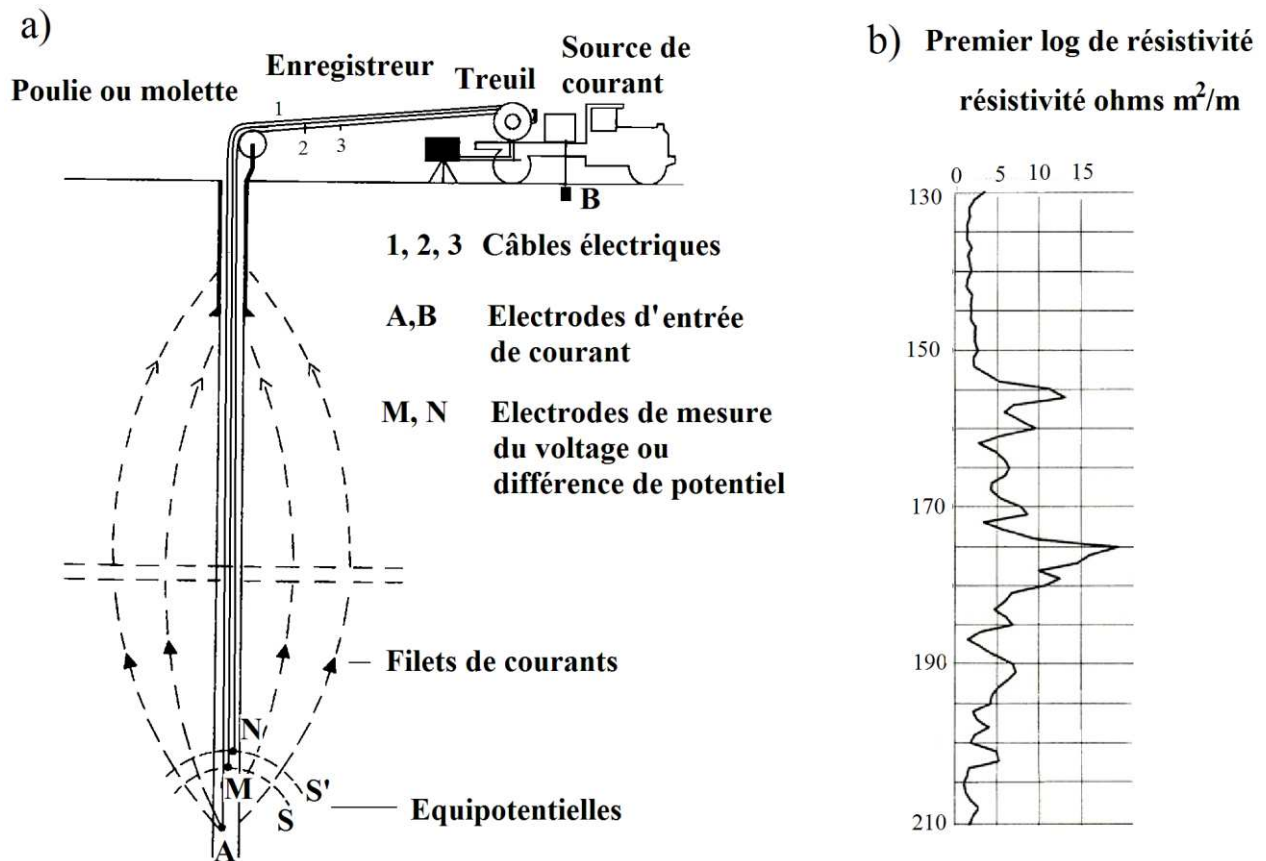


FIGURE 1.2 – (a) Schéma du dispositif expérimental et (b) le log de résistivité obtenu à Pechelbronn selon [2].

Sur la Fig. 1.2a le courant est injecté entre les électrodes A et B et la résistivité est mesurée par les électrodes M et N. Les électrodes A, M et N sont immergées dans la boue de forage qui est un liquide conducteur. Afin d'obtenir les valeurs de la résistivité apparente à différents niveaux de profondeur (Fig 1.2b) les sondes (M, N) sont remontées progressivement.

En 1930, ce protocole expérimental a été complété par la mesure des potentiels en absence de champ extérieur. Il s'agit des potentiels électrochimiques spontanés dus aux pénétrations de la boue de forage dans les couches de la roche. Ces potentiels qualifiés en 1927 de parasites, apportent des informations sur la perméabilité de la roche.

La combinaison des deux mesures: celles de la résistivité apparente et celle des potentiels spontanés représente un outil puissant de prospection. En effet, si une couche d'une roche est à la fois perméable et résistante il y a une forte probabilité d'y trouver du pétrole. Cela a permis à l'entreprise des frères Schlumberger de s'imposer sur le marché en évinçant le carottage mécanique - plus coûteux et moins précis.

1.1.2 Introduction dans les techniques basiques et modernes de prospection électrique de l'industrie pétrolière

Description d'un puits pétrolier

Depuis 1927, les technologies de la prospection électrique ne cessent d'évoluer. Avant de présenter les différents types d'outils nous allons décrire plus en détail un puits du pétrole lors de sa prospection. Son dessin schématisé est présenté sur la figure ci-dessous (Fig. 1.3):

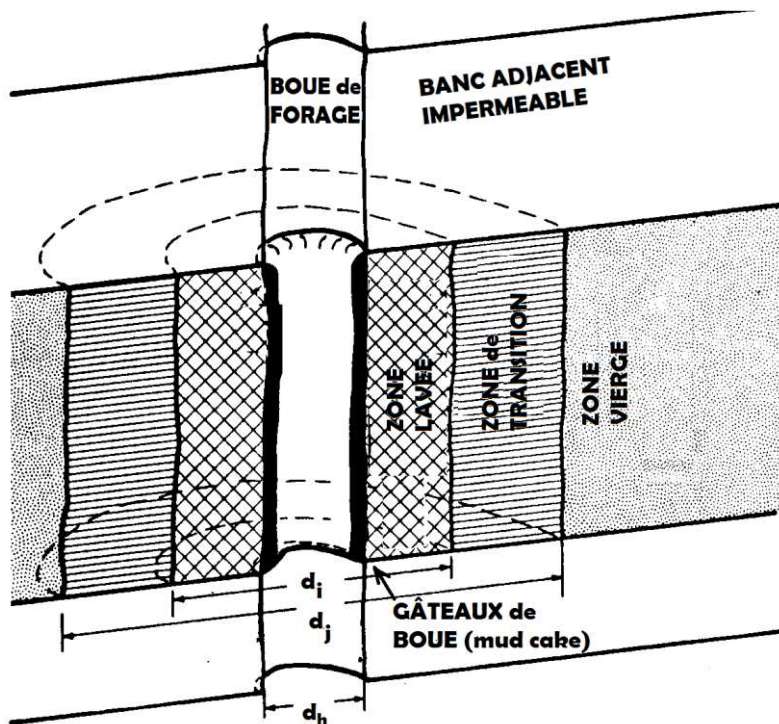


FIGURE 1.3 – Vue détaillée d'un puits de pétrole (inspiré de [3]).

Les puits sont remplis par les boues de forage - un mélange du fluide du forage injecté depuis le sol avec des particules extraites par le taillant et les fluides contenus dans la formation. Ces derniers sont négligeables dans le cas de surpression dans le puits. La consistance de la boue de forage est donc contrôlée par le choix du fluide du forage qui peut être à base d'eau, d'huile ou de gaz, et donc présente des résistivités très variées d'un puits à l'autre.

La pénétration des boues de forage dans la roche amène à considérer plusieurs zones ayant différentes résistivités. Tout d'abord, l'on considère le "gâteau de boue" (généralement la notation anglaise mud cake est utilisée). Cette zone se compose de particules qui n'ont pas pu pénétrer la roche. Il a une faible largeur entre 3mm à 2.4cm [3] par rapport au diamètre de trou du forage habituel $d_h \approx 20\text{cm}$ et une faible perméabilité. Le « Mud cake » fonctionne comme un filtre pour la boue envahissant la roche, les autres zones étant ainsi envahies non par la boue de forage mais par le filtrat. Ces autres zones sont: la zone lavée ($d_i \approx d_h$), la zone de transition et enfin la zone vierge. Les dimensions des zones envahies d_j (lavées et

de transition) sont très variables et leur épaisseur est généralement comprise entre une et dix fois le diamètre du trou de forage. Les résistivités de ces zones dépendent du type de roche et du liquide choisi comme boue de forage. Lorsque la prospection électrique de la zone vierge est effectuée, les résistivités des différentes zones ainsi que la résistivité de la boue de forage et des bancs adjacents constituent les conditions de la mesure. Ces conditions d'un système conçu de plusieurs composants ayant des dimensions et des résistivités variables déterminent la nécessité de développement des différents types d'outils de prospection électrique.

Les différents types d'outils de prospection électrique

L'on distingue deux types d'outils, ceux qui mesurent la résistivité et ceux qui mesurent la conductivité. Cette distinction est basée sur leurs principes de fonctionnement. De plus, on distingue des « macro » et des « micro » outils en fonction des dimensions de la zone prospectée. Les outils macroscopiques permettent d'étudier des volumes de l'ordre de $0.5-3\text{m}^3$ et servent à déterminer les quantités des différents fluides et la porosité d'un réservoir. Les outils microscopiques sont appliqués à des volumes de l'ordre de la dizaine de cm^3 et permettent de déterminer précisément les frontières des bancs perméables ainsi que la résistivité de la zone lavée, car cette dernière permet d'estimer la porosité.

La description détaillée de ces différents outils ainsi que des explications sur la nature du potentiel spontané peuvent être trouvées dans [4,5,6]. Dans les deux sections suivantes, nous allons brièvement décrire des outils de résistivité et de conductivité.

Les outils de résistivité: laterolog

Les outils de résistivité reposent sur le principe introduit initialement par les frères Schlumberger: le courant est injecté dans le puits et la résistance est calculée à partir de la mesure d'une différence de potentiels. Le dispositif présenté sur la figure 1.2 appartient à ce qu'on appelle les outils de résistivité conventionnels. Différents modèles de ce type - pour mesurer la résistivité normale ou latérale - sont obtenus en modifiant les positions et les rôles des électrodes. Ces outils conventionnels sont appliqués lorsque les résistances entre les différents bancs d'une roche sont peu contrastées, lorsque ces bancs sont suffisamment épais et quand la boue de forage est peu résistante. Cela correspond aux roches sableuses ou aux schistes (roches sédimentaire argileuse).

Un autre type d'outil de résistivité est celui des outils de focalisation : log sphérique, laterolog. Le principe consiste à introduire des électrodes supplémentaires qui en injectant des courants auxiliaires focaliseront le courant de mesure dans la zone d'intérêt. Ces outils sont utilisées sur des roches de type "hard-rock formations". En effet, ces roches constituées de couches de sel, de quartz ou de feldspath peuvent avoir des bancs fins avec des résistivités très variables. La nécessité de focaliser le courant dans ces roches est aussi due aux éventuelles faibles résistances de la boue de forage. La valeur de cette faible résistance est mal contrôlée car elle est due aux interactions de la boue avec des bancs de sel.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter deux laterologs: le laterolog simple (voir la Fig. 1.4a le laterolog à 9 électrodes (voir la Fig. 1.4b-c).

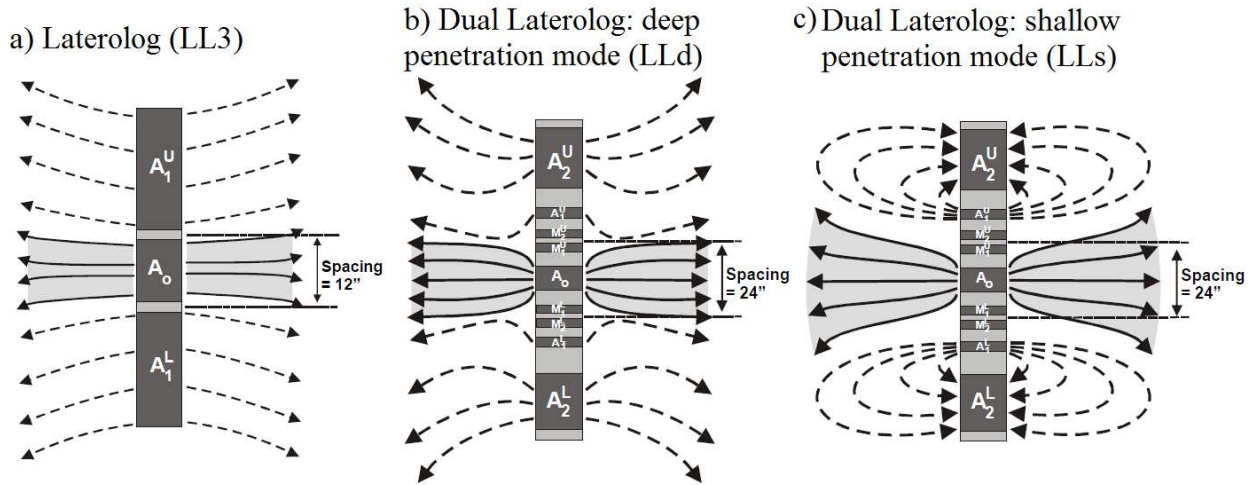


FIGURE 1.4 – Laterolog et Duallog selon [4]. (a) Laterolog à trois électrodes. Duallog à 9 électrodes: (b) en mode de prospection profond, (c) en mode de prospection peu profond.

Laterolog contient l'électrode principale A_0 et deux électrodes accessoires A_1^U, A_1^L allongées. Le courant issue de l'électrode principale est forcé dans un banc de son longueur (30 cm environ) grâce aux courants auxiliaires émis par A_1^U et A_1^L . La mesure du potentiel et du courant effectuée par l'électrode principale permet de déterminer la résistance apparente de ce banc.

Dual laterolog contient deux électrodes d'injection supplémentaires par rapport à Laterolog ainsi que quatre électrodes de mesures M_1^U, M_2^U et M_1^L, M_2^L . Le modèle à 9 électrodes possède deux modes de fonctionnements. Dans le mode de prospection « profond » les courants émis par des électrodes accessoires sont ajustés de façon à ce que les différences des potentiels entre M_1^U, M_2^U et M_1^L, M_2^L soient égaux. Les potentiels mesurés par des électrodes de mesure couplé avec des valeurs connues des courants émis permettent de déterminer la résistivité apparente du banc de longueur d'environ de 60cm. Dans le mode « peu profond » les électrodes A_1^U et A_1^L absorbent une partie du courant émis par A_2^U et A_2^L . Ceci permet de contrôler la profondeur d'investigation. La sensibilité de Dual Laterolog est entre 0.2 et 20 000 Ω . Une telle sensibilité est obtenue grâce aux variations des valeurs des potentiels et courants appliqués.

Les homologues microscopiques des outils de résistivités sont également développés. Les différents types d'outils sont décrits dans [4,5,6].

Contrairement aux macros outils de résistances qui sont immergés dans la boue de forage, les micros outils sont mis en contact avec les parois du puits et donc avec le « mud-cake » (Fig. 1.3). L'épaisseur des bancs étudiés est de 2-4 centimètres et la profondeur est d'une dizaine de centimètre. Les micros outils de résistivité servent donc à étudier la résistance de la zone lavée. La résistivité de cette zone, saturée avec le filtrat, donne des

indications sur la perméabilité et la porosité de la roche. Cette mesure de perméabilité peut être couplée ou peut être remplacée par celle obtenue avec le potentiel spontané.

Les outils de conductivité.

Le principe de fonctionnement des outils de conductivité est basé sur le phénomène d'induction électromagnétique. Le champ magnétique alternatif créé par un circuit émetteur d'outil de conductivité induit des courants électriques dans la roche. Ces courants induisent à leur tour un courant alternatif dans le circuit de réception. Un dessin schématique d'un outil simple de conductivité et de son domaine de sensibilité est présenté sur la figure 1.5:

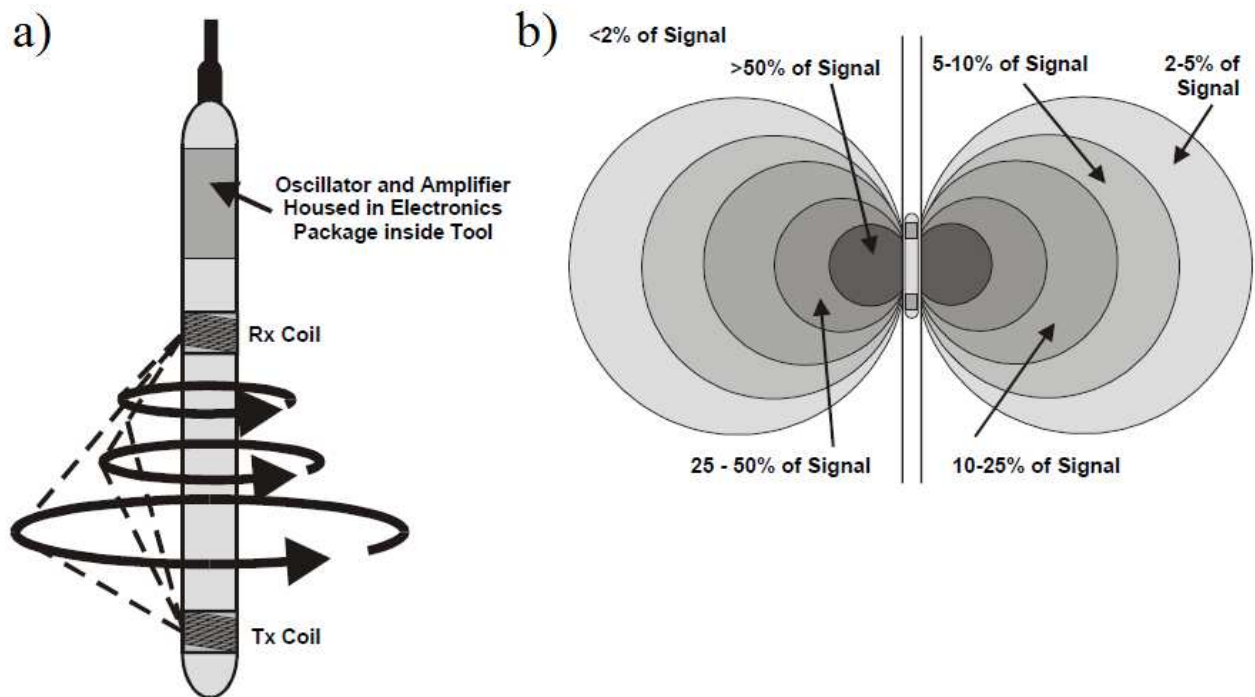


FIGURE 1.5 L'outil de conductivité selon [4] - (a). Les flèches désignent les courants induits dans la formation par le champ magnétique alternatif. (b) La zone de sensibilité de l'outil.

Les outils actuels sont dotés de bobines supplémentaires qui permettent de diminuer le couplage direct entre le circuit émetteur et le circuit récepteur, et qui permettent également de diminuer l'effet de peau. Ces outils nécessitent la calibration à l'air libre et dans des environnements conducteurs.

Les outils de prospections modernes.

Les outils de prospections actuels se constituent de plusieurs outils de différents types: électrique, sismique, mesure de radioactivité, mesure de température etc. La combinaison d'un ensemble de ces différents outils mis sur le même support est appelée "tool string". Ces "tool string" sont des cylindres dont le diamètre varie habituellement entre 3.8-12.7 cm et la longueur entre 3 et 30m ou plus [7]. Généralement, plusieurs outils de prospections électriques sont combinés sur le même tool string. Sur la figure ci-dessous un exemple de tool string est présenté:

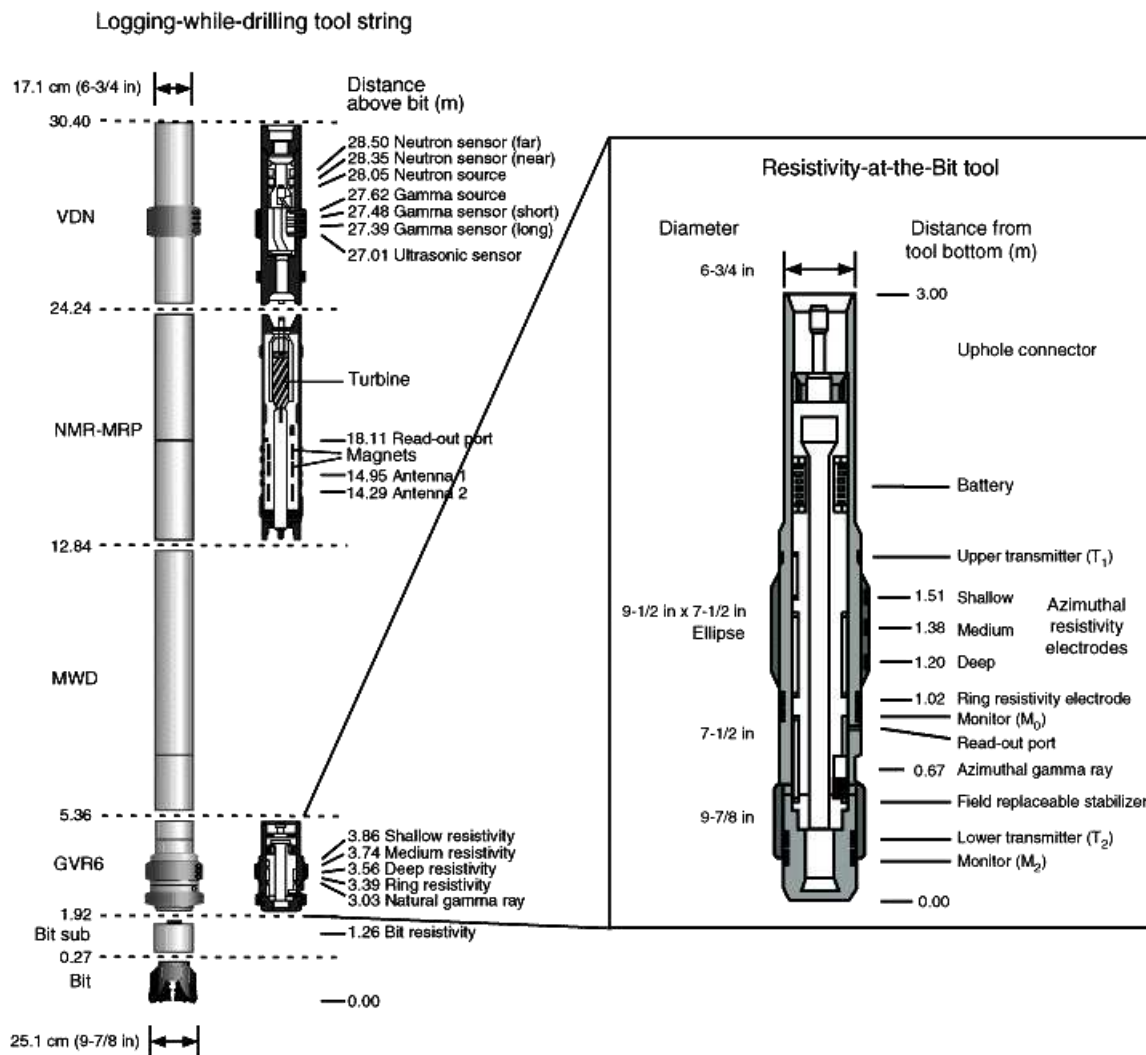


FIGURE 1.6 – Un "tool string" de type "logging-while-drilling" (enregistrement lors du forage) avec le zoom sur les outils de mesure de la résistivité près de l'outil de forage selon [8].

Cet outil contient: un "VDN-Vision Neutron Density tool", un "NMR-MRP – Nuclear Magnetic Resonance tool", un "MWD -measurement-while-drilling tool" et un "GVR – Geo Vision Resistivity tool". L'outil de résistivité "Ring resistivity electrode" est similaire au microlaterolog par sa fonction et permet de mesurer la résistance de la zone lavée. Les trois électrodes azimuthales représentent l'outil de mesure de résistivité moderne analogue au laterolog. Contrairement au laterolog, la résistivité peut être mesurée dans les différentes directions par cet outil, ce qui s'avère avantageux lorsque le puits n'est pas foré verticalement.

1.1.3 Conclusion sur l'aperçu des différents outils de prospection électrique.

Les différents outils de prospections électriques combinés ensemble permettent de mesurer précisément les résistivités de différentes zones (Fig. 1.3) ainsi que d'autres propriétés telles que la porosité et la perméabilité. La résistivité de la zone vierge, qui est utilisée pour déduire la quantité d'hydrocarbure est la donnée principale obtenue par les

mesures électriques. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à l'étape d'interprétation de cette mesure. Dans la prochaine section, nous allons décrire des expériences de calibrations et la base théorique qui permet d'effectuer une telle interprétation dans le contexte industriel ou scientifique.

1.2 Interprétation de la mesure électrique en terme de quantités d'hydrocarbures: la loi d'Archie et l'expérience de calibration

Afin de déterminer la quantité d'hydrocarbure dans la roche à partir de la mesure de la conductivité, on utilise la loi d'Archie (l'Eq. 1.1) : $\sigma = \sigma_w \phi^m S_w^n$.

Nous notons qu'il existe une formulation alternative de la loi d'Archie introduite en 1952 par W. O. Winsauer [9] qui contient un préfacteur de tortuosité a : $\sigma = a \sigma_w \phi^m S_w^n$. Cette formulation permet d'avoir des fits plus proches des données expérimentales et peut être utilisée dans l'industrie pétrolière. Du point de vue strictement physique, elle est invalide car elle ne satisfait pas la condition à la limite: $\sigma = \sigma_w |_{\phi=1, S_w=1}$. De ce fait dans la suite de la thèse nous n'utiliserons que la formulation originale de la loi d'Archie (l'Eq. 1.1).

L'utilisation de la loi d'Archie nécessite la connaissance de la porosité et de la conductivité de la saumure, qui sont mesurées in-situ, séparément de la conductivité. De plus les valeurs des exposants m et n sont empiriques et propres à chaque roche. Ils sont influencés par la morphologie, la distribution de tailles de pores, leurs connectivités et leurs formes, la mouillabilité et l'historique de la saturation. L'exposant de « cementation » m est généralement proche de 2 et varie entre 1 et 4 [4,10]. L'exposant de « saturation d'Archie » n est également proche de 2 mais peut atteindre 10 lorsque le mouillage est mixte [11].

Ainsi il est nécessaire d'effectuer les expériences de calibrations déterminant ces différents paramètres afin de pouvoir de se servir de la loi d'Archie.

1.2.1 L'expérience de calibration.

L'expérience de calibration consiste à déterminer m et n à partir des mesures de la conductivité à différentes saturations² d'eau salée et d'huile (ou de gaz) effectuées sur des spécimens extraits de puits pétroliers. Les conditions expérimentales sont choisies pour reproduire au mieux celles que l'on trouve dans la zone vierge de la roche (Fig. 1.3). Ceci comprend la pression, la température, les propriétés du mouillage et la mise en place des fluides. La reproduction de la mise en place est notamment, très difficile, car dans la nature il faut des centaines de millions d'années pour créer un gisement. De plus, ce mécanisme de la création du gisement n'est pas établi définitivement. Toutes ces conditions réunies conduisent à ce que la mesure de la conductivité soit considérée comme une des plus dures à mettre en œuvre [12]. La grande sensibilité de mesure aux différents protocoles expérimentaux a été mise en évidence dans l'étude de E. S. Sprunt (1988) [13] lorsque des spécimens de même

² Le terme saturation est utilisé en jargon pétrolier en tant que la fraction volumique des pores remplies par la liquide en question.

nature ont été envoyés dans 25 laboratoires différents. Actuellement, les protocoles standards sont établis, toutefois le développement des techniques expérimentales continue surtout dans le but de diminuer le temps de l'expérience.

Dans cette section, nous allons donner un aperçu général des méthodes couramment utilisées en s'appuyant sur l'expérience menée en 1998 par [14]. Nous allons distinguer les parties suivantes du protocole expérimental:

- préparation de spécimen
- injection des fluides
- mesure des concentrations et de la distribution spatiale des deux fluides
- mesure de la conductivité.

Lavage et préparation de spécimen

On choisit en général des petits spécimens cylindriques dont le diamètre et la longueur sont de 3-5 cm. Lors des études industrielles, les spécimens sont extraits des roches de productions, et lors des études scientifiques ce sont plutôt les roches de références telles que la roche sableuse de Berea qui sont utilisées. A la suite de son extraction, le spécimen est lavé avec des solvants, des gaz ou de l'eau. Ce lavage peut inclure ou être suivi d'un traitement chimique voué à modifier les propriétés du mouillage. Voici quelques exemples de préparations des spécimens:

- Dans [15] la roche sableuse (roche sableuse de Berea) est prise comme spécimen. Le lavage simple préservant le mouillage est utilisé: le spécimen est lavé avec la solution du NaCl dans l'eau à la température ambiante. Ce lavage est suivi d'un séchage.
- Dans [16] les extraits de la roche carbonate sont rendus mouillables à l'eau grâce au lavage au méthanol et séchage à la température de 600° C pendant une journée.
- Dans [17] le lavage de la roche sableuse de Berea est utilisé pour renforcer son caractère hydrophile. Ainsi le spécimen a été immergé dans l'éthanol pendant quelques semaines, et ensuite séché pendant une nuit à 250° C. Pour obtenir des spécimens hydrophobes, un traitement chimique complexe avec le Quilon C a été utilisé.

Dans l'expérience de Fleury qui sera décrite en détail [14] dans ce qui suit, la roche sableuse de Grès des Vosges est utilisée. La procédure de préparation n'est pas spécifiée et doit donc consister du simple lavage et séchage comme dans [15].

Schéma de l'expérience

Les montages expérimentaux comprennent les systèmes d'injections, de mesures de la conductivité, de mesures des saturations et peuvent également inclure des systèmes de mesures de distributions spatiales de fluides. Sur les figures 1.7 et 1.8 ci-dessous un exemple d'un tel montage est présenté [14].

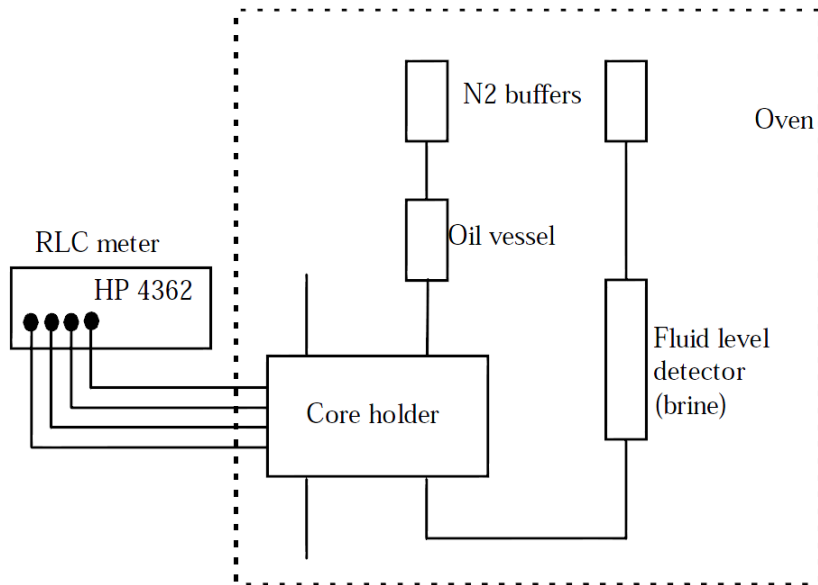


FIGURE 1.7 – Montage expérimental selon [14].

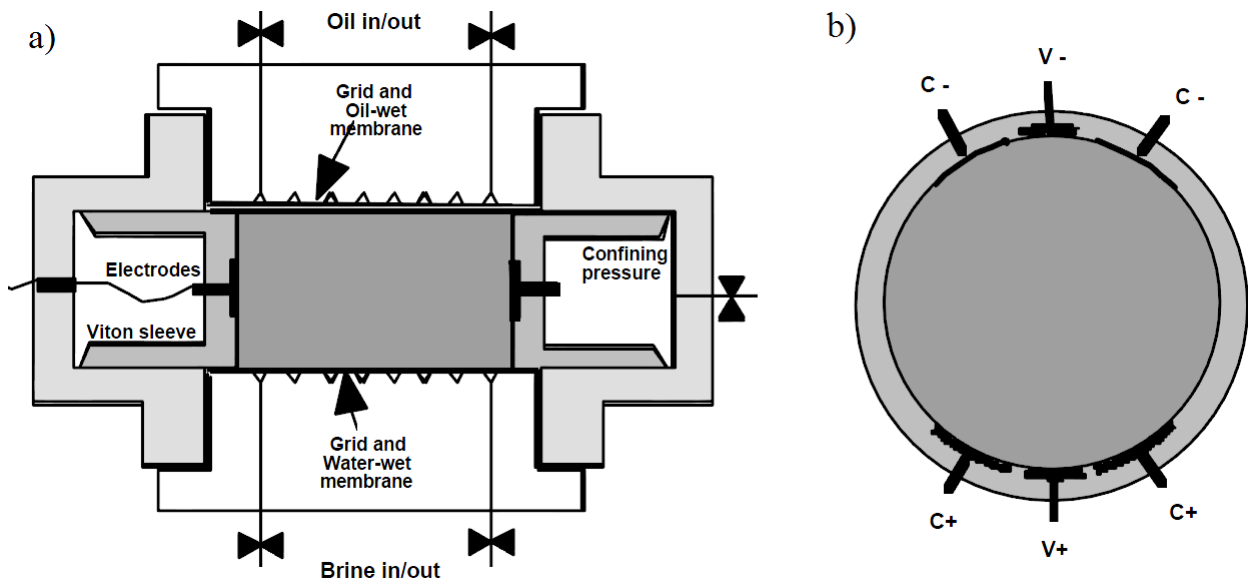


FIGURE 1.8 – Schéma de la cellule expérimentale selon [14]: (a) la vue latérale, (b) la vue par-dessus. Le diamètre de spécimen est de 40 mm et sa longueur est de 25 mm. Une pression de 60 Bar est appliquée. Les six électrodes sont incrustées dans la gaine. La cellule est connectée au système de détection de volume et à un impédance-mètre.

Sur certains systèmes, on peut effectuer simultanément des mesures et l'injection des fluides, ou l'un après l'autre sur d'autres [14,15].

Dans cette expérience de Fleury et al. (1998) (Fig. 1.7) l'huile est injectée par un pousse-seringue, la quantité de saumure sortant est mesurée par le détecteur de volume et la mesure de conductivité est effectuée avec un impédance – mètre. Sur la figure 1.8 le détenteur

de spécimen est présenté avec la vue détaillée sur l'emplacement des six électrodes et les points d'injection.

Fluides

Parmi les deux fluides utilisés, l'un est toujours conducteur et l'autre est isolant. La saumure (l'eau saturé avec du NaCl) est utilisée en tant que fluide conducteur, tandis que différentes huiles et gaz peuvent être choisis comme un fluide isolant.

Dans l'expérience de Fleury [14] (Fig. 1.7-8) l'huile Soltrol 130 est prise en tant que fluide isolant.

Injection

Après avoir été préparé, le spécimen est saturé entièrement avec un des fluides, dont la mouillabilité détermine le type d'expérience: drainage - le spécimen est saturé avec le fluide mouillant, imbibition - le spécimen est saturé avec un fluide non-mouillant. Lorsque le mouillage est neutre ou hétérogène il n'y a pas de terme spécial pour désigner le type d'expérience. A la suite du remplissage avec le premier fluide qui peut être conducteur ou isolant, l'injection du deuxième est effectuée. La méthode classique consiste à l'injecter à pression contrôlée croissante. Plus précisément, à la suite de chaque augmentation de pression l'état d'équilibre est atteint. Ceci correspond à un équilibre quasi statique de fluides. Les temps d'attente sont assez longs : ils sont de l'ordre de deux semaines pour une expérience standard [14]. Ceci représente un inconvénient majeur de ce type de méthode. Les méthodes novatrices telles que l'injection du deuxième fluide par centrifugation, ou l'injection se font sans attendre l'état d'équilibre. Toutefois ils sont confrontés à un problème d'homogénéité de distribution des deux fluides [13,14]. En effet, l'on suppose que dans un puits pétrolier la distribution des deux fluides est spatialement homogène et donc cette condition constitue une des conditions de validité de l'expérience de calibration. Les mesures du profil de saturation par tomographie de rayons X [18] sont vouées à détecter ces inhomogénéités. Elles permettent de s'affranchir de cette difficulté mais en contrepartie elles rendent l'expérience plus coûteuse financièrement. De plus, les volumes impliqués dans cette méthode sont extrêmement petits (quelques mm³), il se pose donc aussi le problème de la représentativité de l'échantillon. Des injections rapides inhomogènes nécessitent des techniques de corrections [19] qui font l'objet de débats actuels.

Dans [14] (Fig. 1.7-8) l'expérience de drainage est effectuée en injectant l'huile à la pression croissante dans la saumure. A la suite de chaque augmentation de pression on attend l'état où la production de saumure devient faible et stable. Cela permet de réduire la durée de l'expérience de deux semaines à deux jours car cet état est plus rapide à obtenir que l'état d'équilibre. Les mesures de conductivités sont prises en continu. M. Fleury (1998) propose cette méthode comme une méthode novatrice alternative, tout en observant des fluctuations de l'exposant de saturation qu'il provoque.

Mesure de la saturation

Plusieurs techniques de mesure de saturations peuvent être utilisées. Lorsque l'expérience a été introduite dans les années 40, soit des mesures volumiques des quantités de liquide injectée ou sortie ont été effectuées [20,21], soit la saturation a été déterminée grâce aux mesures du poids [22]. Actuellement, ses mesures peuvent être combinées avec, ou abandonnées au profit de mesures de tomographie de rayons X et de RMN [12].

Dans [14] les saturations sont déterminées grâce aux mesures volumiques des fluides sortants et rentrants par le détecteur du débit à haute précision (0.05 ml). Ce détecteur est présenté dans [23].

Mesure de la conductivité

Les mesures de la conductivité sont généralement faites avec des impédance-mètres à des fréquences de l'ordre de 1kHz. L'amplitude maximale de la tension appliquée est aux alentours de 1 volt.

On peut choisir l'un des deux types de positionnements des électrodes: parallèles [14] ou perpendiculaires [15] par rapport à la direction de l'injection du deuxième fluide. Généralement, les mesures sont effectuées avec quatre électrodes ce qui permet de s'affranchir des résistances des contacts.

Dans [14] six électrodes sont connectées à un impédance-mètre à quatre électrodes, les C+ et C- étant liés (Fig. 1.8b). La tension est appliquée aux V+ et V- et le courant est mesuré à travers les C+ et C-. Les électrodes sont parallèles à la direction de l'injection de l'huile. Leurs longueurs et largeurs sont de 10mm sachant que la longueur et la largeur de spécimen sont de quelques centimètres.

Conclusion sur les expériences de calibrations

Le protocole standard d'expérience de calibration d'exposants de la loi d'Archie, maintenant utilisé depuis soixante-dix ans, est sans doute devenu une technique expérimentale bien étudiée. On considère grâce à des preuves indirectes telles que l'application des exposants obtenus in situ que ce protocole reproduit assez bien l'emplacement des fluides trouvés dans les roches. Nous notons que les études théoriques sur la loi d'Archie sont basées sur ce type de données expérimentales et non pas sur les données obtenues dans les roches.

Toutefois, il est important de noter que les inconvénients principaux restent le temps requis pour ces expériences et l'opacité des spécimens. En effet, la durée de l'expérience complète est de l'ordre de deux semaines [14]. Ceci est d'autant plus désavantageux qu'il y a une nécessité d'effectuer les mesures de ces exposants à différents endroits de la roche pour augmenter la précision et pour suivre leur variabilité. Par ailleurs, l'opacité des spécimens rend difficile l'interprétation de la conductivité en raison de la multiplicité des paramètres impliqués (la structure poreuse, la rugosité, les propriétés du mouillage etc.).

Dans la partie expérimentale de la thèse, on exposera une expérience analogue sur des micromodèles bidimensionnels transparents. Dans la section suivante, nous allons revoir des

techniques utilisées par les pétroliers dans leur ensemble ainsi que la motivation industrielle pour ce travail de recherche.

1.3. Le schéma complet de la mesure de conductivité utilisée dans l'industrie pétrolière et la motivation industrielle pour ce travail de recherche.

Sur la figure ci-dessous le schéma complet qui permet de déterminer la quantité d'hydrocarbure dans une roche à partir de la mesure de conductivité est présenté:

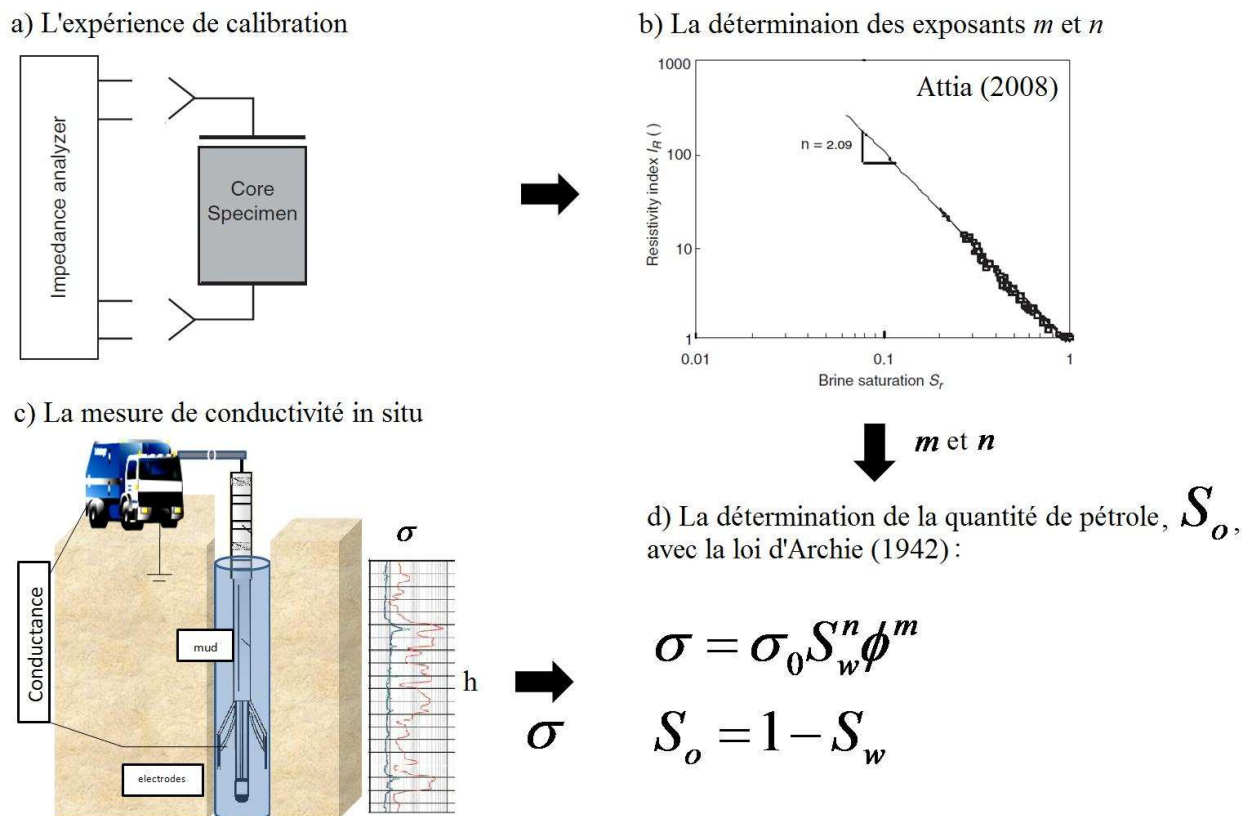


FIGURE 1.9 – Schéma de détermination de la quantité d'hydrocarbure à partir de la mesure de conductivité. (a) L'expérience de calibration. (b) La courbe de la résistivité relative en fonction de la saturation en saumure [15]. (c) La mesure de la conductivité in situ. (d) Les équations qui permettent de déterminer la quantité de pétrole à partir des exposants m et n la porosité ϕ et la conductivité σ .

Sur la Fig. 1.9a est présentée l'expérience de calibration qui permet de déterminer les exposants de la loi d'Archie ainsi que la porosité (la porosité peut être obtenue également par les mesures in situ). Sur la Fig. 1.9b la courbe typique obtenue pour trouver la valeur de n lors d'une telle expérience est présentée. Quand la conductivité suit la loi d'Archie c'est une droite en échelle logarithmique. La Fig. 1.9c expose les mesures menées in situ lors de l'exploration d'un puits pétrolier. L'on obtient grâce à ces mesures les différentes valeurs de conductivité qui permettent ensuite d'établir la conductivité de la zone vierge en fonction de la

profondeur. Cette conductivité est ensuite utilisée pour établir la quantité d'hydrocarbure en utilisant la loi d'Archie et les résultats d'expérience de calibration.

1.3.2 La motivation industrielle pour ce travail de recherche

Ainsi, les mesures in situ avec différents outils électriques, la loi d'Archie et l'expérience de calibration sont les trois piliers sur lesquels reposent la prospection du pétrole au moyen de mesures électriques. Comme dans ce travail nous nous intéressons à la partie d'interprétation expérimentale et théorique, nous allons exposer les défis actuels concernant la loi d'Archie.

La loi d'Archie étant basée sur les données obtenues sur des roches sableuses mouillables à l'eau s'applique remarquablement bien à ce type de roches, tandis que les plus grandes déviations de la loi d'Archie sont observées sur des roches à mouillabilité mixte. Ce sont principalement des roches carbonates. Actuellement plusieurs grands gisements de pétrole en Arabie Saoudite et en Irak sont constitués de ce type de roches. Les impacts économiques liés à l'interprétation de la mesure de conductivité dans ces gisements peuvent s'avérer d'une importance considérable. Ainsi dans [24] B. Montaron (2009) suggère que l'erreur de dix pour-cent sur l'exposant de saturation de la loi d'Archie se traduit en plusieurs million de dollars pour un petit gisement et devienne de l'ordre du trillion de dollar à l'échelle mondiale.

Cette problématique des roches carbonate qui a une importance croissante dans l'industrie pétrolière a été à la base de la motivation industrielle de ce travail. En effet la thèse a été soutenue financièrement par les centres de R&D de Clamart et de Dubaï de Schlumberger. La partie expérimentale a été suivie avec une attention particulière par Schlumberger car la nouvelle expérience analogue aux expériences de calibrations sur les micromodèles (les milieux poreux artificiels, bidimensionnels, transparents) inclut la problématique du mouillage. La technique développée dans le laboratoire (voir l'article dans le chapitre 4) permet d'induire le mouillage contrôlé avec la résolution d'une dizaine de microns dans les micromodèles. Les premiers résultats obtenus sur ces micromodèles se trouvent dans le chapitre 5.

1.4 Introduction à la loi d'Archie.

La loi d'Archie a été formulée initialement par Gustav Archie pour les roches sableuses (figure 1.10) :

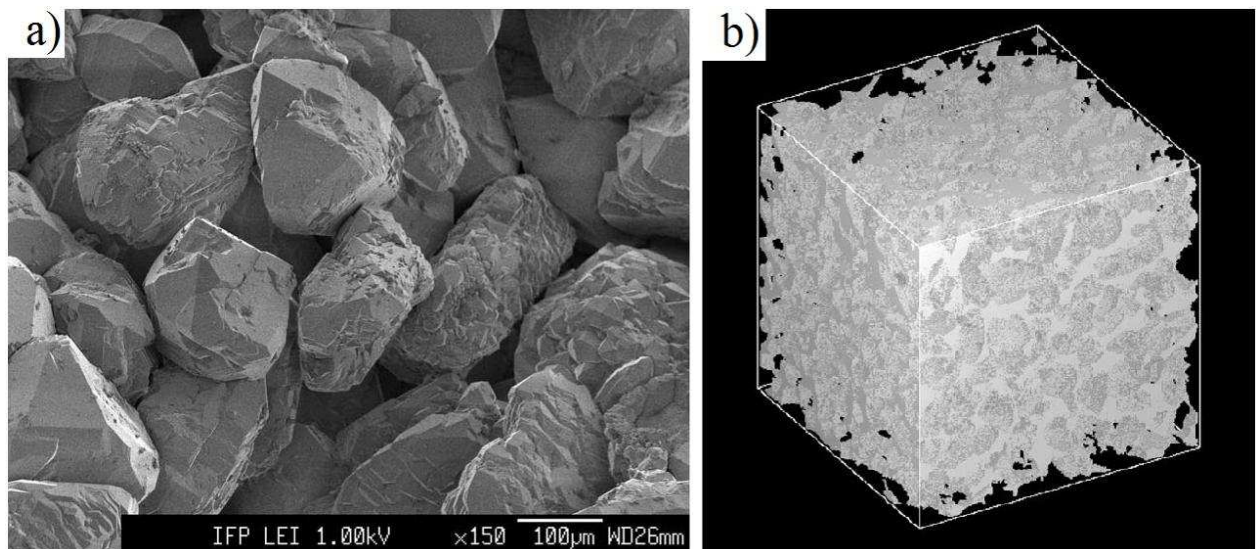


FIGURE 1.10 – La roche sableuse de Fontainebleau selon [18] (a) L'image obtenue par microscopie électronique. La taille moyenne de grain est de $200\mu\text{m}$. (b) L'image issue de la microtopographie d'un cube de taille 1.5 mm représentée par 500×10^3 pixels.

La loi a été ensuite extrapolée à tous les types de roches. Cette conjoncture est toujours d'actualité dans le milieu industriel, alors que ce n'est plus le cas dans le milieu de la recherche. Plusieurs études ont montré que certaines roches ont un exposant n de la loi d'Archie qui varient avec la saturation S_w [15,18,25,26,27].

D'après [26] les propriétés suivantes conditionnent si la roche a le comportement "Archie" ou "non-Archie" vis à vis de la conductivité:

La loi d'Archie est valide sur une roche sous les conditions suivantes:	La loi d'Archie n'est pas valide si une ou plusieurs des conditions suivantes sont satisfaites :
• La roche est constituée d'un seul type de matériau	• La roche est constituée de plusieurs types de matériaux.
• Homogène	• Hétérogène
• Isotrope	• Anisotrope
• L'absence d'argiles	• Des roches argileuses
• L'absence de porosité intergranulaire	• Avec la porosité intergranulaire et la microporosité
• Mouillable à l'eau	• Mouillabilité hétérogène ou à l'huile
• $S_w > 15\%$	• $S_w < 15\%$

Tableau 1

Ces facteurs qui rendent la roche « non - Archie » peuvent influencer de manière importante sur la répartition spatiale du fluide conducteur ou modifier l'homogénéité de la conductivité de la saumure. La dernière possibilité concerne des roches argileuse.

Nous allons décrire plus en détails conditions "non-Archie" présentées dans le Tableau 1.

Anisotropie

L'exemple d'une roche anisotrope est considéré dans [28]. Les sables éoliens laminés (mouillable à l'eau) ont des strates de porosités différentes orientées dans une direction, qui conditionnent la répartition spatiale des fluides comme sur la figure 1.11 ci-dessous:

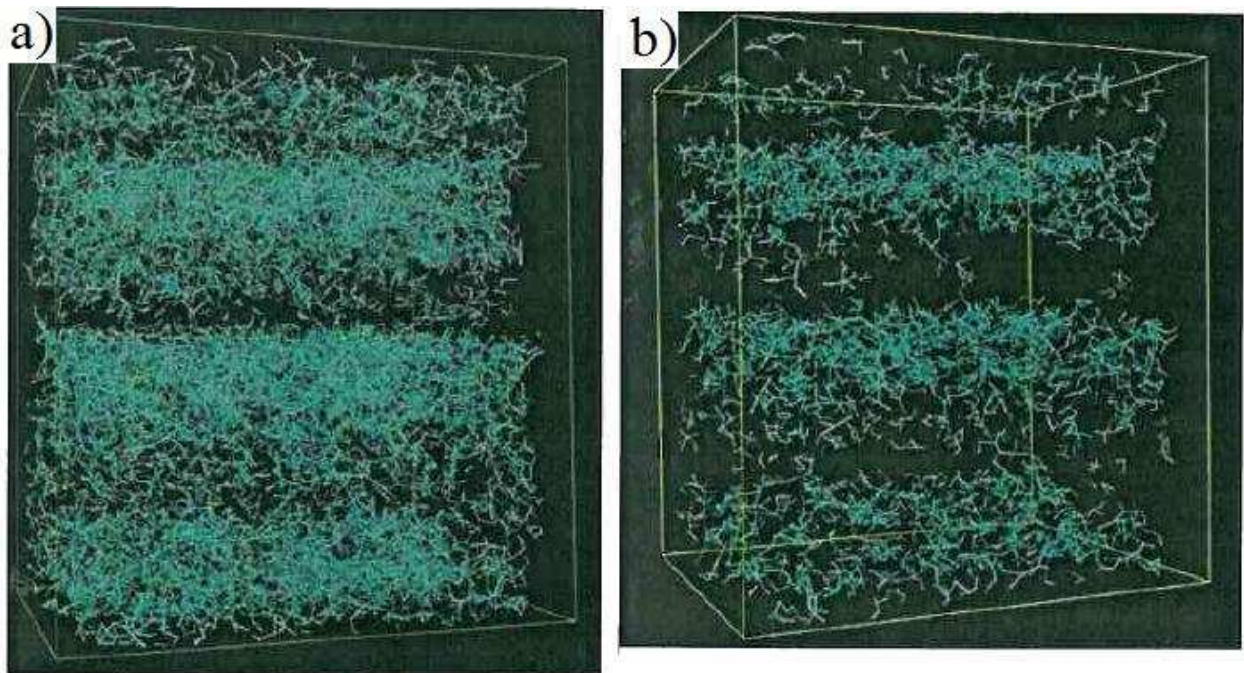


FIGURE 1.11 – La simulation de sables éoliens laminés (noire) remplis avec de l'huile (vert) non mouillante et de la saumure (noir) selon [28]. La taille réelle est de 8mm (a) L'image obtenue à $S_w = 42\%$. (b) L'image obtenue à $S_w = 59\%$.

Lorsque l'huile est injectée dans cette roche saturée de saumure et mouillable à l'eau des couches à différentes concentrations de saumure sont créés. Ainsi deux différentes valeurs d'exposants de conductivité sont mesurées: une dans la direction parallèle à la strate de l'huile $n_{PAR} = 2.7$, et l'autre dans la direction perpendiculaire $n_{PERP} = 5$.

Des roches argileuses

La présence d'argile augmente la conductivité de la saumure à la surface proportionnellement à leur capacité d'échange cationique. Cette conductivité supplémentaire peut être traitée avec une bonne précision comme parallèle à la conductivité de saumure [29]. L'ordre de grandeur suivant montre l'importance de cette conductivité supplémentaire [24]: la saturation de saumure superficielle est égale à $S_{w_surface} = 10\%$ lorsque l'échantillon est

saturé à 100% avec la saumure et sa conductivité est de $\sigma_{w_surface} = 3 * \sigma_w$ de la conductivité de la saumure. Lorsque la saturation de saumure diminue la quantité de saumure superficielle reste la même et donc sa contribution à la conductivité augmentée.

Les distributions de porosités et microporosités

Les diamètres des pores dans les roches de type "Archie" ont des distributions avec un pic bien prononcé égal à quelques dizaines de microns (Fig 1.12) [30]:

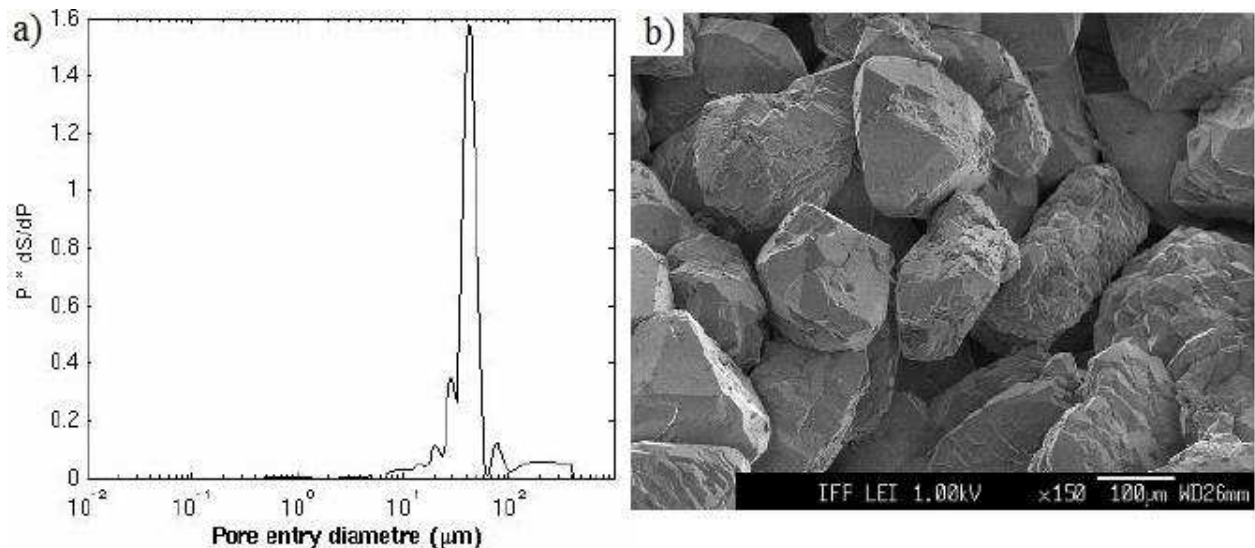


FIGURE 1.12 – La distribution de taille de pore de la roche sableuse de Fontainbleu selon [30]. (a) la distribution de pore (b) l'image des grains.

Dans les roches de type "non-Archie" il existe au contraire une autre taille dominante de la porosité. Il s'agit de la porosité submicronique intergranulaire. Le volume de cette porosité a le même ordre de grandeur que la porosité habituelle et peut être éventuellement plus élevé. Dans certains cas, elle amène à la non-validité de la loi d'Archie [27,31]. Souvent ce type de porosité est rencontré dans les roches carbonates - des roches sédimentaires majoritairement composées de carbonate de calcium (CaCO_3).

Voici un exemple de comportement "non-Archie" considéré dans [31] sur l'échantillon d'Estailade Limestone présentant une porosité intergranulaire bien définie:

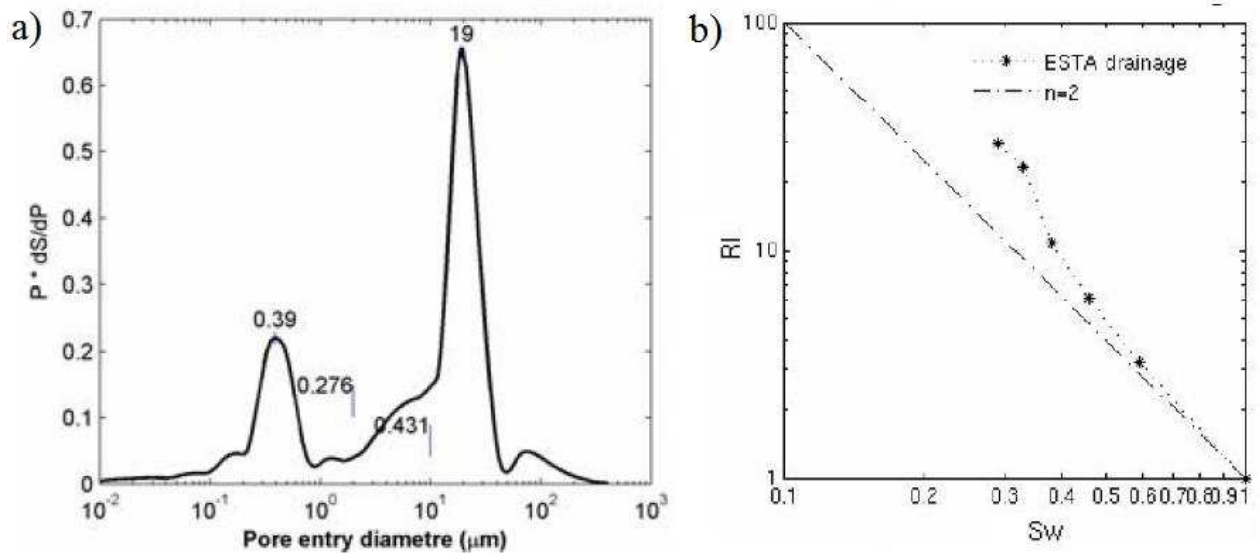


FIGURE 1.13 – Le comportement "non-Archie" de Etailad de Limestone selon [31] (a) La distribution de diamètre de pore. (b) La log de la résistivité en fonction du log de S_w (la ligne droite correspond au comportement Archie).

Mouillage

Plusieurs études expérimentales ont mis en évidence l'influence du mouillage sur l'exposant n de saturation [25,32,33,34,35]. Dans tous ses travaux une augmentation de n a été constatée. Cette augmentation s'étend jusqu'à des valeurs extrêmes comme 25 dans [35]. Puis dans certains travaux l'existence de l'hystérésis a été remarquée (voir Fig. 1.14).

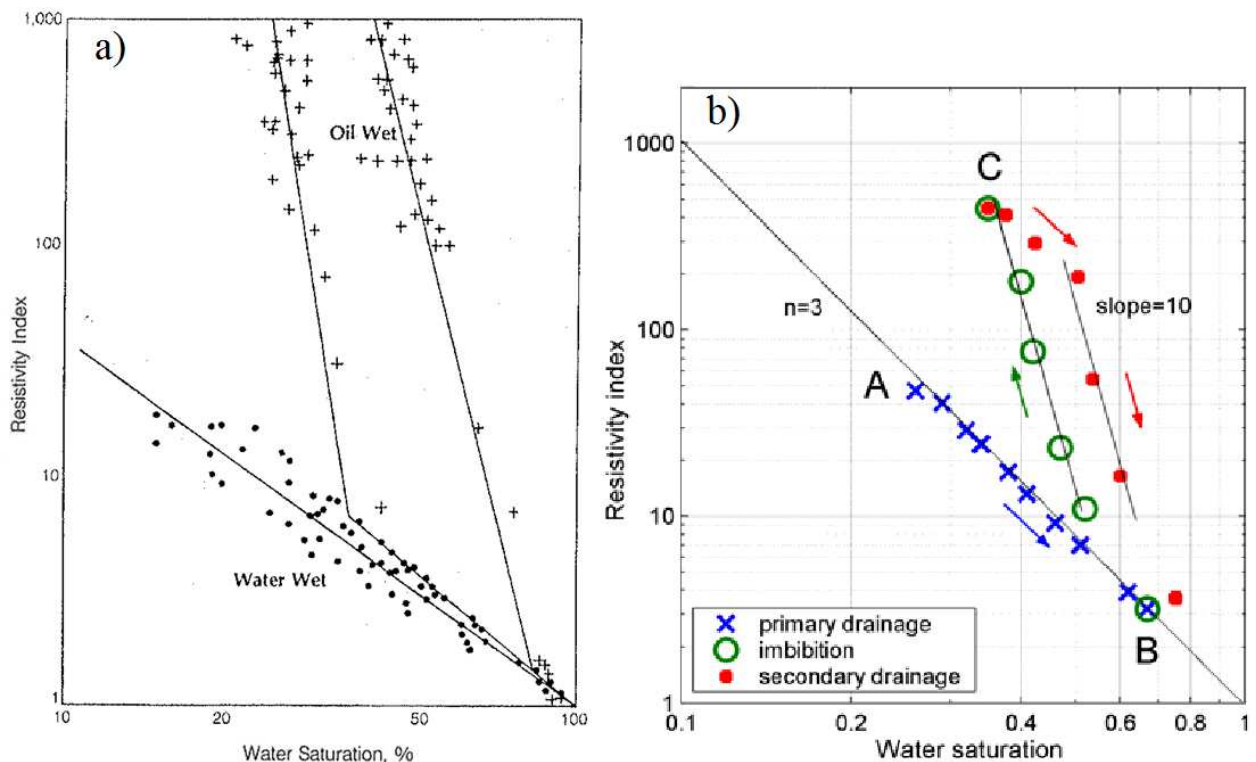


FIGURE 1.14 – Les comportements non-Archie des roches mouillées à l'huile et aux mouillages hétérogènes. **(a)** La conductivité d'une roche carbonate mouillée de préférence à l'huile de manière hétérogène selon [25]. **(b)** La conductivité de la roche sableuse de Berea rendu mouillable à l'huile selon [32]. L'échantillon est rempli d'huile (point A), ensuite la saumure est injectée (A $\rightarrow$ B) puis l'échantillon est à nouveau saturé avec l'huile et la saumure est à nouveau injectée (C $\rightarrow$ B).

Le comportement non-Archie, qui se traduit par la dépendance de n en fonction de la saturation S_w , a été observé sur les carbonates à mouillabilité hétérogènes [25]. On suppose que la mouillabilité hétérogène dans ces carbonates peut se manifester à l'échelle d'un pore qui aura une partie de la surface mouillée à l'huile et l'autre à l'eau. Une autre possibilité est que les différents pores soient entièrement mouillables à l'huile ou à l'eau en fonction de leurs taille [36]. Les variations de l'exposant n en fonction de l'histoire de la saturation ont été observées sur les spécimens mouillables à l'huile (Fig. 1.14b) [32,33].

Ces différentes influences du mouillage à l'huile ou du mouillage hétérogène sur la valeur de l'exposant de la loi d'Archie placent ces roches comme un cas d'étude à part. C'est un sujet de recherche d'actualité est d'un impact économique considérable. En effet les roches carbonates au mouillage mixte qui conduisent à un comportement non-Archie très significatif, représentent plus de 50% des réservoirs actuels dans le monde [37].

1.5 Introduction à la partie théorique.

Le calcul de la conductivité électrique des milieux hétérogènes, tels que roches, à partir de données géométriques exactes (répartition spatiale de chaque phase) ne représente pas un problème fondamental en soi, dans la mesure où il suffit en principe d'appliquer les équations de Maxwell. Toutefois dans les roches la distribution de phases est déterminée par des multiples paramètres et n'est pas connue exactement. Ainsi les approches théoriques existantes sont étroitement liées aux méthodes choisies pour représenter ces distributions de phases dans les roches. De plus, quand le problème est formulé rigoureusement du point de vue mathématique sur des géométries idéalisées, il est néanmoins confronté à des difficultés techniques. En effet, le système d'équations différentielles ne peut être résolu qu'asymptotiquement.

Par conséquent, la loi empirique d'Archie, bien qu'elle ait été introduite en 1942, n'a toujours pas de fondement théorique rigoureux. Dans la partie théorique de la thèse nous nous intéressons à cette problématique en ne considérant que les systèmes où il est connu, ou possible, que la loi s'applique: il s'agit de réseaux aléatoires auto similaires homogènes (les systèmes "non-Archie" sont étudiées uniquement dans la partie expérimentale).

Deux approches théoriques de la conductivité de réseaux de conductances aléatoires sont mises en œuvre dans cette thèse:

- les théories des milieux effectifs

- la théorie de percolation

Dans les sections suivantes nous allons introduire ces deux théories sachant que le Chapitre 2 est consacré à la première et le Chapitre 3 à la deuxième. Ces théories ne prennent pas en compte les effets sur la distribution des phases liés à l'écoulement. Ainsi nous allons considérer les écoulements plus loin dans la section 1.6 consacrée aux micromodèles et aux simulations numériques.

1.5.1 Les théories du milieu effectif

Les théories du milieu effectif (approches EMT) sont dédiées à la détermination de propriétés macroscopiques d'un milieu à partir des propriétés de ces constituants, des données sur la microstructure et de quelques données microscopiques (au minimum la concentration des constituants). La technique employée par cette théorie est de remplacer le milieu hétérogène étudié par un milieu homogène équivalent - qui est appelé le milieu effectif. Cette approche est similaire aux théories de champ effectif - les interactions entre les nombreux constituants étant représentées par un champ effectif moyen. Dans le cas de la théorie du milieu effectif le fait de remplacer par un milieu homogène conduit au même résultat - les interactions sont assimilées à un champ effectif.

Les travaux fondateurs des approches EMT sont dus à Maxwell [38] et Bruggeman [39]. Les géométries idéalisées traitées par ces approches EMT et leurs dérivés ce sont en général des inclusions aléatoires de forme sphérique ou ellipsoïdale dans une matrice continue, ou bien des milieux constitués aléatoirement de grains de forme sphérique ou ellipsoïdale de différentes tailles. Elles peuvent être également appliquées à des réseaux discrets de conductance aléatoires. Un des avantages de théories de milieu effectif est qu'elles peuvent être appliquées à des milieux avec plusieurs constituants, ayant des conductivités non-nulles. Généralement lorsque deux constituants sont considérés les prédictions de la conductivité sont bonnes quand un des constituants a une concentration dominante [38,39,40,41,42] etc. Au contraire, dans les zones de concentrations intermédiaires ces théories sont souvent incapables de décrire correctement la conductivité mesurée.

Des travaux dans un objectif de justification de la loi d'Archie ont été menés par Sen [43] et Sheng [44]. Ces travaux montrent que la conductivité des roches de type Archie devrait obéir à une loi de puissance. Néanmoins, les valeurs des exposants qui ne dépendent que de la microstructure (la géométrie de grains) ne sont vérifiées que pour le cas de grains sphériques.

Le formalisme mathématique des approches EMT classiques ainsi que des approches EMT dérivées est exposé dans le chapitre 2 consacré à ces théories. Dans ce chapitre nous voulons montrer que les approches EMT sont une solution asymptotique qui donne des bonnes approximations lorsqu'une des phases est dominante mais qui ne suffisent pas pour justifier la loi d'Archie. Nous nous servons également de cette théorie dans la partie expérimentale de la thèse pour l'interprétation des résultats obtenus.

1.5.2 La théorie de percolation

La théorie de percolation décrit les propriétés des graphes ou réseaux - discrets ou continus - peuplés de façon aléatoire. L'exemple d'un tel graphe est présenté sur la figure ci-dessous (Fig. 1.15a), dans le cas d'un réseau carré de liens. Chaque lien est conducteur avec une probabilité p (en noir Fig. 1.15a) ou isolant avec la probabilité $(1-p)$. Ce réseau a d'ailleurs été le premier sur lequel le problème de percolation a été introduit par S. Broadbent et J. Hammersley en 1957 [45]. L'exemple d'un réseau continu est présenté sur la figure 1.13b. C'est un réseau de percolation continu nommé "swiss-cheese" – où des trous circulaires isolants (en noir) sont percés dans une feuille conductrice. Ces réseaux constituent une classe des réseaux importants pour l'application de la théorie de percolation à la loi d'Archie [46].

Les deux types de réseaux peuvent être étendus à trois dimensions - le réseau carré devient cubique et les cercles sont remplacés par des sphères. Ces deux réseaux sont fréquemment utilisés pour modéliser la géométrie d'une roche.

Il existe d'autres manières pour constituer les réseaux de façon différente de la distribution aléatoire "standard". En effet on peut "remplir" un réseau avec des règles inspirées des conditions liées aux écoulements qui sont dominés par des forces capillaires [47]. Cela rapproche encore la distribution de phase considérée de celle observée dans les roches.

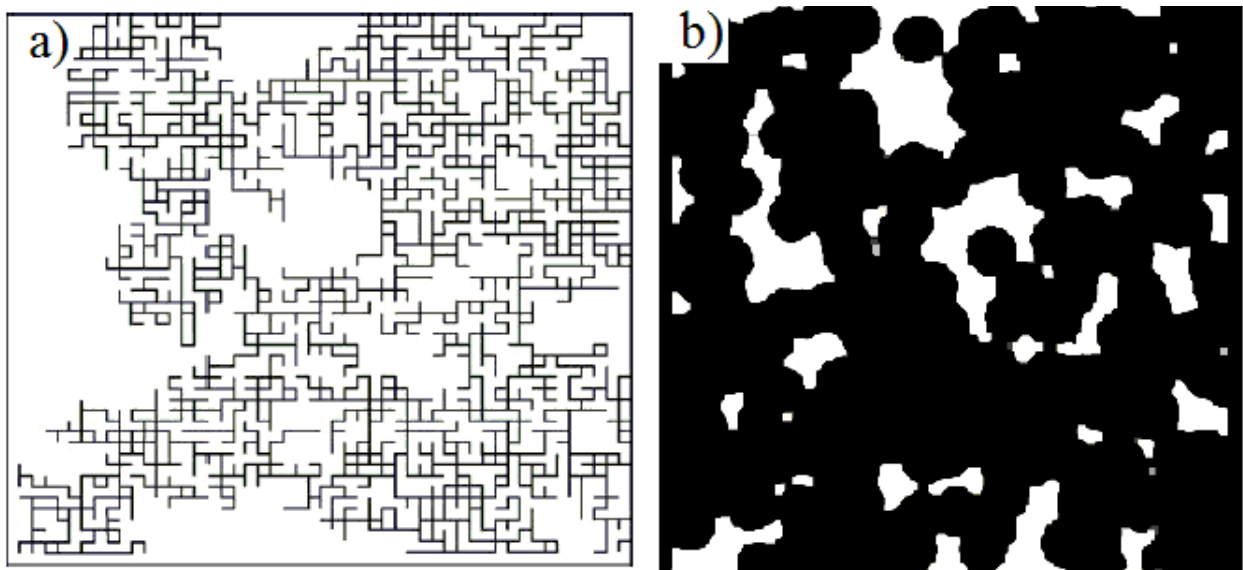


FIGURE 1.15 – Exemples de réseaux aléatoires. (a) Un réseau carré de percolation de lien selon [48]. (b) Un réseau de cercle du type modèle « swiss cheese » selon [49].

Historiquement, les premiers résultats pour la conductivité électrique de la théorie de percolation ont été obtenus comme conséquences des théories initialement développées pour les transitions magnétiques en 1969 par Fortuin and Kasteleyn [50]. Depuis, ces résultats de la théorie de percolation ont été appliqués dans un grand nombre de problèmes concernant les matériaux composites. La théorie de percolation introduit la notion de seuil de percolation - la concentration ou la probabilité de présence des constituants conducteurs telle que dans un

réseau infini il apparaît un amas de taille infini. Les résultats de la théorie de percolation pour la conductivité s'appliquent au voisinage de la transition. C'est donc une solution asymptotique qui s'applique justement dans la région où les théories de champ moyen ne s'appliquent pas. L'inverse est également vrai, en effet la théorie de percolation échoue à concentrations élevées des constituants conducteurs.

On note particulièrement une caractéristique essentielle de la théorie de percolation - l'existence de classes d'universalité. Tous les systèmes qui appartiennent à la même classe, comme par exemple tous les réseaux discrets de conductivité, ont le même comportement de conductivité dans la zone de transition. Ceci a un intérêt particulier lorsqu'il s'agit de justifier la généralité de loi d'Archie qui s'applique à des roches de natures diverses. Des travaux de justifications de la loi d'Archie utilisant la théorie de la percolation ont été menés par Erwing et Hunt [29,46].

Dans le chapitre 3 consacré à la théorie de percolation nous nous intéressons au domaine de validité de ces résultats sur la conductivité électrique. Nous montrons que l'étendue de ce domaine est insuffisante pour expliquer le comportement de type d'Archie pour les réseaux réguliers discrets. Dans ce chapitre nous proposons une nouvelle approche à cette problématique. Nous suggérons qu'il est possible de justifier la loi d'Archie à partir des résultats de théories de milieux effectifs à concentrations élevées et celles de la théorie de percolation au voisinage de la transition. Enfin, nous suggérons que la loi d'Archie, dans sa forme initiale, n'a pas de fondement physique mais qu'elle est en bon accord avec ces deux théories elles même bien fondées, au moins pour les réseaux de conductances. Les réseaux réguliers discrets sont de bons modèles pour des roches de type "Archie", toutefois pour reproduire par simulation les mêmes résultats sur des situations plus représentatives, comme celle de la percolation continue, il faudrait des ressources informatiques beaucoup plus importantes.

1.6 Introduction à la partie expérimentale.

L'expérience de calibration permet de mesurer la conductivité sur des roches dans des conditions proches de celles que l'on trouve dans un puits pétrolier. Ainsi en prenant des roches avec différentes propriétés il est possible d'observer l'influence des différents paramètres sur la conductivité. Toutefois ces influences restent difficiles à comprendre car on ne peut mesurer qu'approximativement comment les phases sont distribuées en fonction de ces paramètres. De plus, en choisissant les roches réelles on ne peut pas varier les paramètres comme on le souhaite pour faire une étude ciblée. Ainsi des outils tels que des micromodèles transparents et des simulations numériques ont été développés dans ce but. Les études sur ces micromodèles sont donc complémentaires de l'expérience de calibration sur les roches réelles.

Les micromodèles sont des assemblages de canaux transparents de tailles qui varient d'une dizaine jusqu'à quelques centaines de microns. Ils peuvent être fabriqués en verre [51,52], en colles photoréticulable [53] en différents élastomères dont le plus utilisé est le Polydimethylsiloxane (PDMS) [54,55,56] (voir le Chapitre 4 dispositif expérimental). Les micromodèles sont devenus un outil expérimental puissant d'étude des écoulements dans les

roches grâce à leurs tailles de canaux proches de la taille caractéristique des pores, à leurs transparence, et aux géométries contrôlables [36,54,55]. Des travaux fondateurs dans ce domaine sont dus à R. Lenormand et ses collaborateurs. Qui ont fait, notamment, deux contributions essentielles: la première concerne l'étude de phénomènes locaux dans les écoulements au niveau d'un canal [54]; la seconde est l'étude des écoulements à l'échelle de plusieurs milliers de canaux, grâce à laquelle l'existence de différents régimes a pu être mise en évidence en fonction de nombres adimensionnels [55]. En ce qui concerne les études des phénomènes électriques, ils ont été étudiés dans les microsystèmes (un exemple est [57]), mais n'ont jamais été analysés expérimentalement dans les réseaux microfluidiques et discutés en relation avec la loi d'Archie.

La partie expérimentale de la thèse contient donc les premières expériences conduites dans des micromodèles dédiés à *l'étude du* lien entre la conductivité, les quantités de fluides et les différentes propriétés de réseaux.

1.6.3 Ecoulements dans les réseaux microfluidiques: considérations de bases

Des expériences sur des réseaux contenant des milliers de canaux ont été effectuées [51,55,58,59,60,61,62]. Un des principaux résultats de ces expériences est la mise en place d'un diagramme de phase de différents régimes d'écoulements conditionnés par des nombres adimensionnels, ainsi que la caractérisation quantitative de la topologie de ces régimes. Dans la partie expérimentale de la thèse, nous étudions la conductivité électrique de réseaux de canaux microfluidiques. Nous utilisons les connaissances sur les géométries des régimes dans nos interprétations des mesures. Ainsi, dans cette section nous allons décrire les résultats obtenus en mettant l'accent sur le régime capillaire qui correspond au cas expérimental étudié.

Les réseaux de microcanaux utilisés dans les expériences publiées dans la littérature

Les réseaux de microcanaux, ce sont des micromodèles (voir la définition au début de la section 1.6) constitués des canaux rectangulaires. Le nombre de canaux varie de quelques dizaines jusqu'à un quart de million [58]. Les réseaux étudiés sont réguliers comme par exemple les réseaux carrés ou triangulaires, ou sont inspirés des réseaux de pores des roches comme dans [63] (Fig. 1.16).

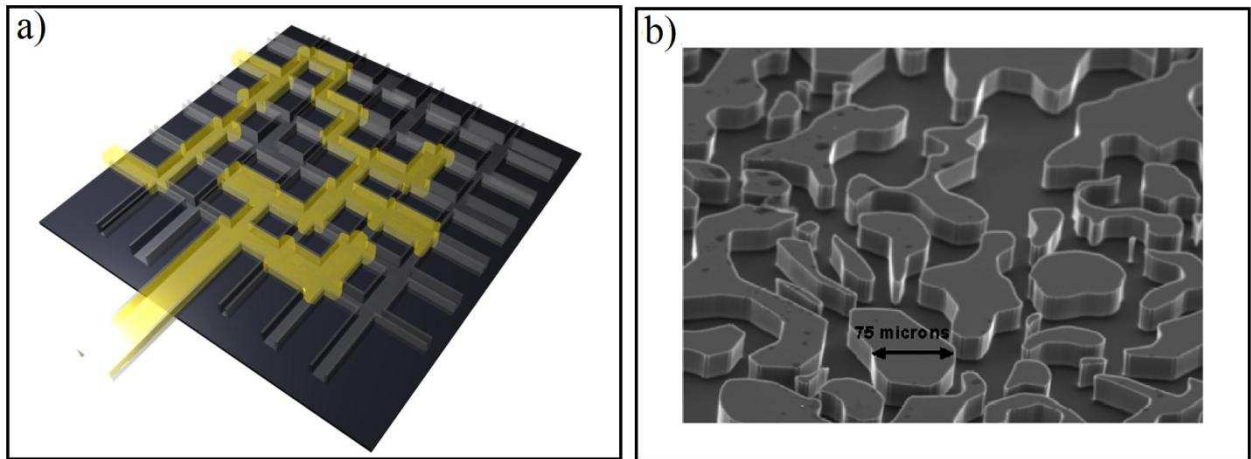


FIGURE 1.16 – Différents réseaux microfluidiques: (a) réseau carré de microcanaux remplis d'un fluide jaune et d'air, (b) réseau inspiré d'un poreux réel vide selon [63].

Les forces impliquées et les nombres adimensionnels

Les faibles nombres de Reynolds $Re < 10^{-4}$ des écoulements étudiés dans les microsystèmes conduisent à des écoulements laminaires. Les forces visqueuses, les forces capillaires et la gravité sont impliqués. On ne prend la gravité en compte que si le système n'est pas placé horizontalement [64]. Dans ce qui suit, nous considérons que les microsystèmes sont horizontaux et que les forces de gravité sont négligeables.

Le nombre capillaire que nous avons introduit précédemment se calcule pour un réseau de microcanaux comme [58]:

$$Ca = \frac{q\mu_i}{\Sigma\gamma\cos\theta} \quad (1.2)$$

Où Σ est la surface de la section du réseau, μ_i est la viscosité du fluide injectée, γ est la tension superficielle entre les deux fluides et $\cos\theta$ est l'angle de contact des fluides avec le microsystème et q est le débit volumique.

L'autre nombre adimensionnel qui correspond aux forces visqueuses est le rapport des viscosités du fluide injecté μ_i et du fluide en place μ_p :

$$M = \frac{\mu_i}{\mu_p} \quad (1.3)$$

Diagramme de phase pour le drainage

Nous rappelons qu'il s'agit de drainage lorsqu'un fluide non mouillant est injecté pour déplacer un fluide en place mouillant. Le travail de R. Lenormand est d'une importance

fondamentale dans le domaine des réseaux de microcanaux. Dans son article R. Lenormand et al. (1985) [58] a introduit trois régimes d'écoulements en fonction du nombre capillaire Ca et du rapport de viscosité M . Voici quelques caractéristiques des micromodèles utilisés dans son travail :

- Le réseau est régulier, carré (comme sur la fig. 1.16a). On distingue donc les canaux et les nœuds.
- Les largeurs de ces canaux sont choisies aléatoirement et suivent une distribution log-normale.

Le diagramme de différents régimes observés est présenté sur la figure 1.17 ci-dessous avec la topologie de ces régimes (Fig. 1.18):

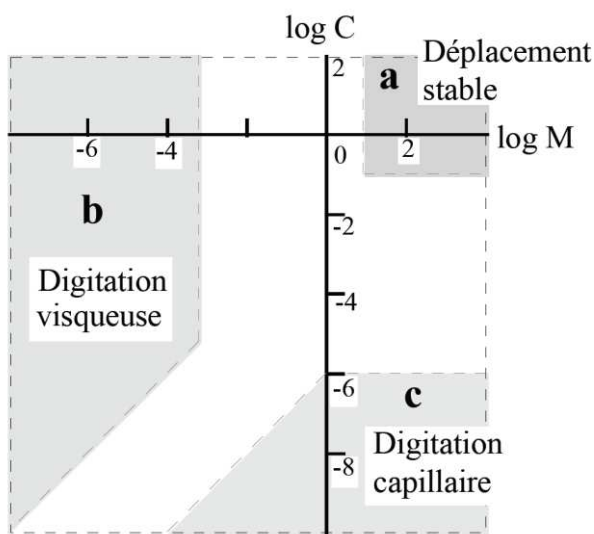


FIGURE 1.17 – Diagramme de phase du drainage dans un milieu poreux d'après R. Lenormand et al. [58]. L'axe des abscisses représente le ratio de viscosité entre les deux fluides, l'axe des ordonnées - le nombre capillaire. On distingue trois régimes asymptotiques : (a) le déplacement stable, (b) la digitation visqueuse et (c) la digitation capillaire.

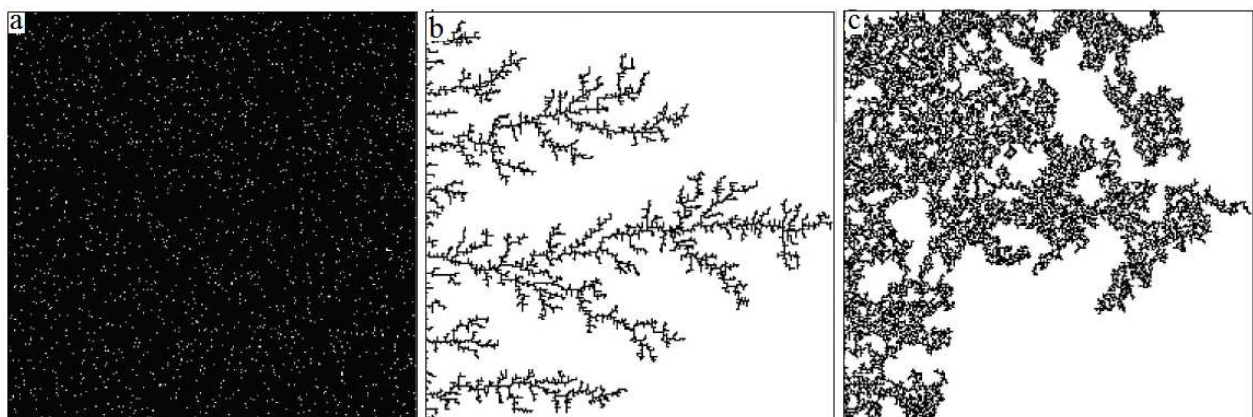


FIGURE 1.18 – La topologie des trois régimes décrits dans le diagramme de phase de la figure 1.19 selon [58] : (a) le déplacement stable, (b) la digitation visqueuse et (c) la digitation capillaire.

Les frontières entre les régimes sont calculées dans un autre travail de R. Lenormand [65]. Le calcul nécessite la modélisation théorique et des simulations numériques. Il y est conclu que ces régimes dépendent de la géométrie et de la taille des réseaux.

Déplacement stable

Le premier régime, de déplacement stable, est caractérisé par le nombre capillaire élevé et la viscosité du fluide injecté supérieur à la viscosité du fluide en place. Lorsque le nombre capillaire est élevé, les forces visqueuses dominent sur les forces capillaires et avec ce rapport de viscosité, ils conduisent à la stabilisation du front. Ce régime est décrit par le modèle statistique de DLA - l'agrégation limitée par diffusion.

Digitation visqueuse

Le deuxième régime est caractérisé par le même ordre de grandeur du nombre capillaire et un rapport de viscosité inverse. Ces conditions conduisent à ce que les forces visqueuses favorisent le développement des instabilités ou autrement dit du front irrégulier. La première étude de ce type d'écoulement est due à Saffman et Taylor [66] et a eu lieu avant l'apparition des microsystemes. En effet, elle a été menée sur des cellules de Hele-Shaw qui correspondent à deux plaques de verres très rapprochées. Ce régime est décrit par le modèle statistique de anti-DLA - l'agrégation limitée de diffusion.

Le régime capillaire

Le troisième régime de digitation capillaire correspond aux faibles nombres capillaires, $Ca < 10^{-5} - 10^{-6}$ ce que signifie la prépondérance des forces capillaires sur les forces visqueuses. Ce régime est le plus représentatif des écoulements dans les poreux réels à petite échelle.

La pression capillaire $\Delta p_{\text{capillaire}}$ dépend du mouillage et de la géométrie des canaux et des intersections. Lorsque le mouillage est homogène, comme dans ces expériences de drainage, la possibilité d'un canal d'être envahi par le fluide pousseur (figure 1.19) dépend de sa géométrie et des différences de pression appliquées. La condition suivante doit être satisfaite: $P_{nw} - P_w > \Delta p_{\text{capillaire}}$, où P_{nw} est la pression dans le fluide pousseur nonmouillant et P_w est la pression dans le fluide mouillant en place.

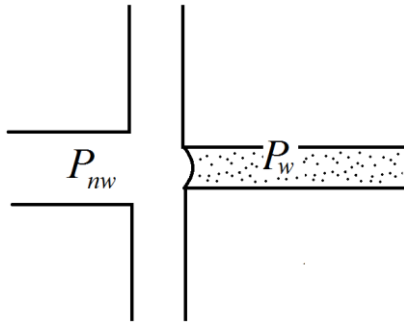


FIGURE 1.19 – Fluide pousseur (blanc) à l'interaction de quatre canaux formant un ménisque avec un fluide en place (marqué par des points).

Le modèle qui considère que P_{nw} et P_w sont égaux en tout point de ces fluides et que les écoulements se font en fonction de l'inégalité $P_{nw} - P_w > \Delta p_{\text{capillaire}}$, est le modèle de la percolation d'invasion. Ce modèle a été introduit par R. Lenormand et S. Bories (1980) [67] et par D. Wilkinson et J. F. Willemsen [47] et il est considéré comme un modèle de référence pour le régime de digitation capillaire. Nous décrivons en détail ce modèle dans la suite de la section car nous nous en sommes également servis pour l'interprétation de nos mesures expérimentales.

1.7 Conclusion de l'introduction: motivations du travail de thèse

Les motivations du travail de thèse sont donc doubles:

1 - Discuter des fondements théoriques de l'existence de lois en puissance dans des réseaux de résistances aléatoires, en se plaçant du point de vue de la théorie de percolation

2- *Mettre en œuvre les premières études expérimentales de la conductivité dans des réseaux microfluidiques (micromodèles), dans des situations où un fluide est déplacé sous l'action d'un autre fluide immiscible, en considérant différentes conditions, du point de vue du mouillage, du réseau, des fluides et du protocole utilisé. Ces travaux ont un intérêt académique et industriel.*

Chapitre 2

Les théories de milieu effectif appliquées à la conductivité des milieux hétérogènes

Dans ce chapitre, nous décrivons dans la section 2.1 les principes utilisés lors d'une construction de théorie de milieu effectif – nommée brièvement « EMT » - et nous y présentons sa formulation mathématique générale dans le cas de la conductivité. Dans la section 2.2, nous décrivons les EMT « basiques » qui en dérivent, en les confrontant aux données expérimentales. La section 2.3 est consacrée aux théories plus sophistiquées adaptées à différents milieux particuliers. Dans la section 2.4, nous analysons la pertinence de ces différentes théories et leur comparaison avec la loi empirique d'Archie.

2.1 Principe général des théories de type EMT.

Nous considérons un milieu hétérogène constitué de plusieurs phases distribuées aléatoirement. A l'échelle macroscopique, la distribution de ces différentes phases est spatialement homogène. A l'échelle microscopique, le milieu est séparable en cellules monophasiques. Une théorie de milieu effectif (EMT) a pour objectif de prédire les propriétés macroscopiques d'un tel milieu en fonction des propriétés locales de chaque constituant, et d'un certain nombre d'informations sur sa microstructure (les concentrations, les propriétés géométriques...).

Initialement, cette approche a été appliquée par Maxwell en 1873 aux calculs de la constante diélectrique [38] d'un milieu hétérogène, et plus tard aux autres propriétés telles que la susceptibilité magnétique, l'élasticité etc. En dépit de la diversité apparente de ces différentes propriétés auxquelles les EMT ont été appliquées, nous pouvons distinguer quelques éléments communs dans leur constitution:

- Lorsque le milieu est soumis à un champ extérieur, les différentes phases produisent une réponse à cette excitation (moment dipôle, changement de spin...)
- L'état des cellules voisines influe sur l'état de la cellule considérée. (l'interaction dipôle-dipôle, les spins des atomes voisins...).

Le calcul exact d'une réponse d'un tel système physique à l'application d'un champ extérieur amène à résoudre un système d'équation si complexe qu'il est rarement soluble en pratique [43]. Afin de simplifier ces systèmes d'équations les théories EMT supposent que lorsque l'on cherche à établir l'état d'une cellule, on peut assumer qu'elle est entourée par un milieu effectif homogène. Cette simplification permet en général de résoudre le système d'équations et de calculer des propriétés macroscopiques du système. Cette approche se rattache à la famille générale des « théories de champ moyen » (MFT).

L'approximation qui consiste à assimiler l'effet du voisinage d'une cellule à celui d'un milieu homogène, constitue l'essence des théories de milieu effectif, mais est aussi à l'origine de leur insuffisance. C'est typiquement le cas lorsque la longueur de corrélation entre les

cellules élémentaires diverge. Par contre, ces théories sont asymptotiquement valides près des points où les concentrations d'une des phases est égale à 1, car dans ce cas l'approximation du milieu hétérogène correspond le mieux à l'hypothèse d'une théorie EMT.

Comme il a été annoncé au début, nous présentons les théories basiques EMT appliquées à deux milieux hétérogènes idéalisés: milieu continu, constitué d'inclusions sphériques et milieu discret représenté par des réseaux de conductivité régulière

EMT appliqué au calcul de conductivité des milieux hétérogènes constitués d'inclusions sphériques

Lorsqu'on calcule la conductivité électrique d'un milieu hétérogène, le système d'équation à utiliser est celui de l'électrodynamique (Eq. 2.1), couplé à la définition de la conductivité (Eq. 2.2) et aux conditions aux limites (Eq. 2.3) [40].

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{J} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= 0.\end{aligned}\tag{2.1}$$

$$\langle \vec{J} \rangle = \vec{\sigma} \langle \vec{E} \rangle,\tag{2.2}$$

où σ le tenseur de la conductivité électrique du milieu hétérogène que l'on cherche à calculer, et $\langle \rangle$ est la moyenne spatiale: $\langle \vec{f}(\vec{x}) \rangle = V^{-1} \int_V \vec{f}(\vec{x}) d^3x$.

$$\Phi(\vec{x}) = -\vec{E}_0 \cdot \vec{x},\tag{2.3}$$

où $\vec{E}_0$ est le champ uniforme appliqué au matériau hétérogène considéré.

Si on considère un milieu constitué d'inclusions de conductivité $\vec{\sigma}_i$, une théorie EMT est développée en supposant que n'importe quelle cellule élémentaire homogène est entourée par un milieu effectif ayant la conductivité $\vec{\sigma}_0$. Les détails de ce calcul peuvent être trouvés dans [40]. L'équation obtenue pour la conductivité σ est la suivante:

$$\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_0 + \left[\sum_i f_i \left(\vec{1} - (\vec{\sigma}_i - \vec{\sigma}_0) \vec{\Gamma}_i \right)^{-1} \right]^{-1} * \left[\sum_i f_i \left(\vec{1} - (\vec{\sigma}_i - \vec{\sigma}_0) \vec{\Gamma}_i \right)^{-1} (\vec{\sigma}_i - \vec{\sigma}_0) \right]\tag{2.4}$$

avec $\Gamma_i^{\alpha\beta} = -\oint_{S'} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} G(\vec{x} - \vec{x}') n'_\beta d^2x'$ où $G(\vec{x} - \vec{x}')$ est la fonction de Green définie par l'équation différentielle suivante: $\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_0 \nabla G(\vec{x}, \vec{x}') = -\delta(\vec{x} - \vec{x}')$ dans le volume V et pour sur la surface S .

Dans cette expression, il y a deux inconnues : $\bar{\sigma}_0$ et $\bar{\sigma}$. La première approche consiste à supposer que $\bar{\sigma}_0$ est égale à la conductivité de la phase dominante du milieu : $\bar{\sigma}_0 = \bar{\sigma}_k$ où la phase k est telle que pour $\forall i \neq k : f_k \gg f_i$ (Fig. 2.1a). Les EMA (Effective Medium Approximation) construites avec cette supposition sont communément appelées des approximations ATA (average T-matrix approximation).

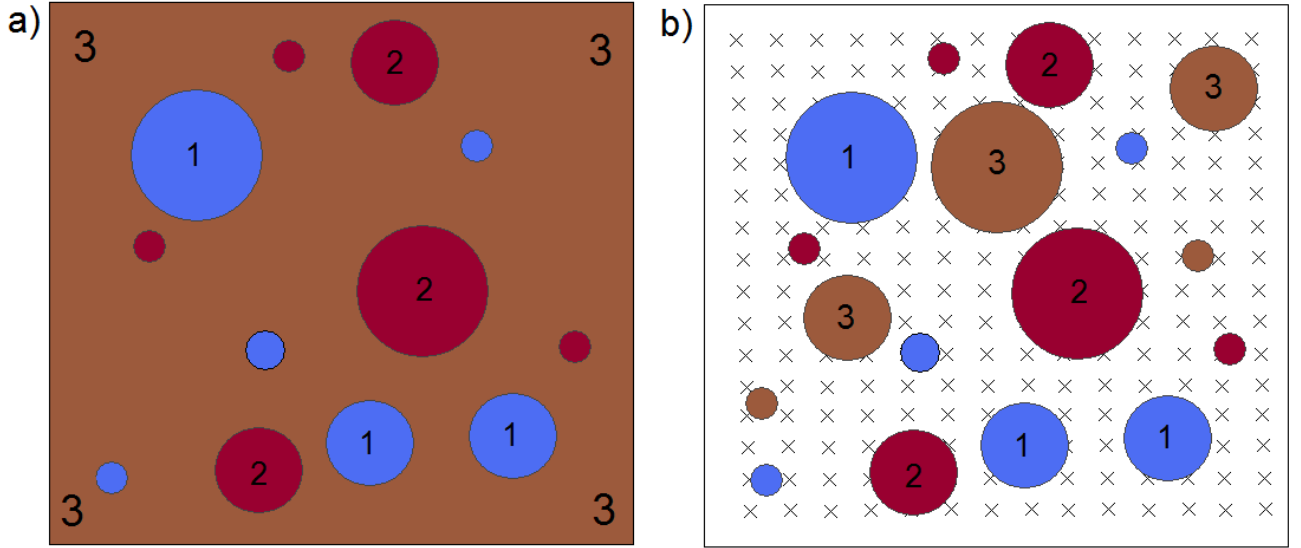


FIGURE 2.1 – Différents types de EMA : **(a)** L'approche ATA – le milieu effectif a les propriétés de la phase « dominante »; **(b)** L'approche CPA – le milieu effectif a les propriétés que l'on cherche à calculer, les propriétés moyennes du milieu hétérogène.

La deuxième approche consiste à supposer que les deux inconnues sont égales: $\bar{\sigma}_0 = \bar{\sigma}$ (Fig. 2.1b). Ceci amène à une équation auto-cohérente. On se réfère à ces théories de milieu effectif par l'abréviation CPA (cohérent potentiel approximation). Historiquement les deux approches ont été proposées séparément. La première a été proposée par Maxwell en 1873(ATA) [38] et la deuxième par Bruggeman (CPA) [39]. Nous notons que Maxwell et Bruggeman n'ont pas développé les EMT pour la conductivité mais pour la permittivité diélectrique: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i[\varepsilon''(\omega) + \sigma / \varepsilon_0 \omega]$, où ε' , ε'' respectivement sont les parties réelles et complexe de la constante diélectrique, ω est la fréquence, ε_0 est la constante diélectrique du vide et σ est la conductivité. En effet, en choisissant la limite de fréquence $\omega \rightarrow 0$ [43] on peut retrouver l'expression de la conductivité à partir de celle de la permittivité diélectrique. Ces théories appliquées à la conductivité portent les mêmes noms.

Une fois que l'une des approches est choisie : $\bar{\sigma}_0 = \bar{\sigma}_k$ (ATA) ou $\bar{\sigma}_0 = \bar{\sigma}$ (CPA) pour résoudre l'équation 2.4, il reste à calculer les $\Gamma_i^{\alpha\beta}$. Une possibilité consiste à les calculer directement à partir de 2.4 en ayant choisi la forme de $\bar{\sigma}_0$ [40]. Une deuxième solution couramment utilisée est de se servir de l'analogie avec la permittivité diélectrique. En effet les $\Gamma_i^{\alpha\beta}$ se trouvent être égaux aux facteurs de dépolarisation, $L_i^{\alpha\beta}$, qui interviennent lors d'un

calcul analogique. Cette équivalence trouve son utilité car les facteurs de dépolarisation sont connus pour un nombre considérable de géométries.

Nous continuons le développement pour un milieu hétérogène constitué d'inclusions sphériques. En appliquant la définition de $\Gamma_i^{\alpha\beta}$ (Eq. 2.4) pour les inclusions sphériques aux conductivités scalaires ou l'égalité $\Gamma_i^{\alpha\beta} = L_i^{\alpha\beta}$ l'on obtient:

$$\Gamma^{\alpha\beta} = L^{\alpha\beta} = -\frac{\delta_{\alpha\beta}}{3\sigma_0} \quad (2.5)$$

Il s'en suit pour la conductivité électrique, σ , d'un tel milieu hétérogène:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + 2 \sum_i f_i \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_i + 2\sigma_0} \right) \left(1 - \sum_i f_i \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_i + 2\sigma_0} \right)^{-1}, \quad (2.6)$$

où σ_i et f_i sont respectivement la conductivité électrique et la fraction volumique de la phase i .

2.2 EMT basiques

2.2.1 L'EMT de Maxwell (EMT de type ATA pour la conductivité électrique)

La formule de Maxwell pour la conductivité, dérivée de l'équation 2.6 pour un milieu biphasique constitué des inclusions sphérique avec $f_1 = 1 - f_2 > f_2$ et $\sigma_0 = \sigma_1$ s'écrit comme suit :

$$\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma + 2\sigma_1} = f_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_2 + 2\sigma_1} \quad (2.7)$$

Il s'en suit une relation pour la conductivité macroscopique:

$$\sigma = \sigma_1 \left(1 + f_2 \frac{\sigma_2(2f_2 + 1) + \sigma_1(2 - 2f_2)}{\sigma_2(1 - f_2) + \sigma_1(2 + f_2)} \right) \quad (2.8)$$

Nous notons que la condition à la limite $\sigma(f_2 \rightarrow 0) \rightarrow \sigma_1$ est satisfaite par la théorie de Maxwell.

Afin de confronter cette théorie à l'expérience nous nous servons des données obtenues par Sen et al. (1981) et par Jortner et al. (1973) [41]. Ces expériences ont été choisies car la forme des inclusions est proche d'une forme sphérique : elle correspond donc à celle-là considérée par les EMT basiques.

Dans [43] la conductivité électrique a été mesurée dans un milieu constitué de billes de glace fondues, saturé avec de l'eau salée. Les billes ont une conductivité négligeable et

l'électrolyte a une conductivité σ_w . Les données de Sen correspondent (avec un parfait accord) à la loi d'Archie avec $S_w=1$ et $m=3/2$ pour des valeurs de la porosité $\phi \propto [0.02 - 0.9]$:

$$\sigma = \sigma_w \phi^{3/2}. \quad (2.9)$$

Dans [41] la conductivité électrique des solutions de Li-NH3 de différentes concentrations a été mesurée. Les ions sont considérés comme des sphères conductrices immergées dans un milieu non-conducteur. Ce système correspond donc à la situation complémentaire à celle de Sen dans le sens où les inclusions sphériques sont ici conductrices. Le rapport de conductivité des deux phases est de $6 \cdot 10^{-4}$.

Les prédictions EMT de Maxwell sont comparées avec des résultats expérimentaux sur les figures 2.2 et 2.3. Dans la description EMT de Maxwell les valeurs de σ_1 et σ_2 sont choisies en fonction des concentrations des deux phases. Par exemple, pour l'expérience de Sen et al. [43] (Fig. 2.2) nous avons pris:

- $\phi < 50\%$: $\sigma_1 = 0$ et $\sigma_2 = \sigma_w \Rightarrow \sigma = 0$
- $\phi > 50\%$: $\sigma_1 = \sigma_w$ et $\sigma_2 = 0 \Rightarrow \sigma = 2\sigma_w\phi/(3-\phi)$

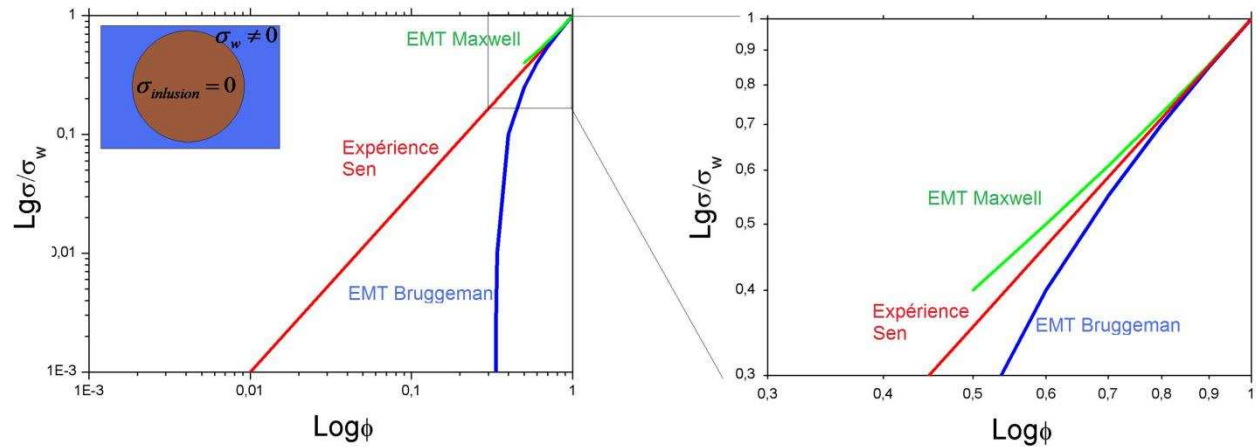


FIGURE 2.2 – Comparaison des résultats expérimentaux de Sen et al. [43] (en rouge) avec les prédictions de théories de Maxwell (en vert) et de Bruggeman (en bleu).

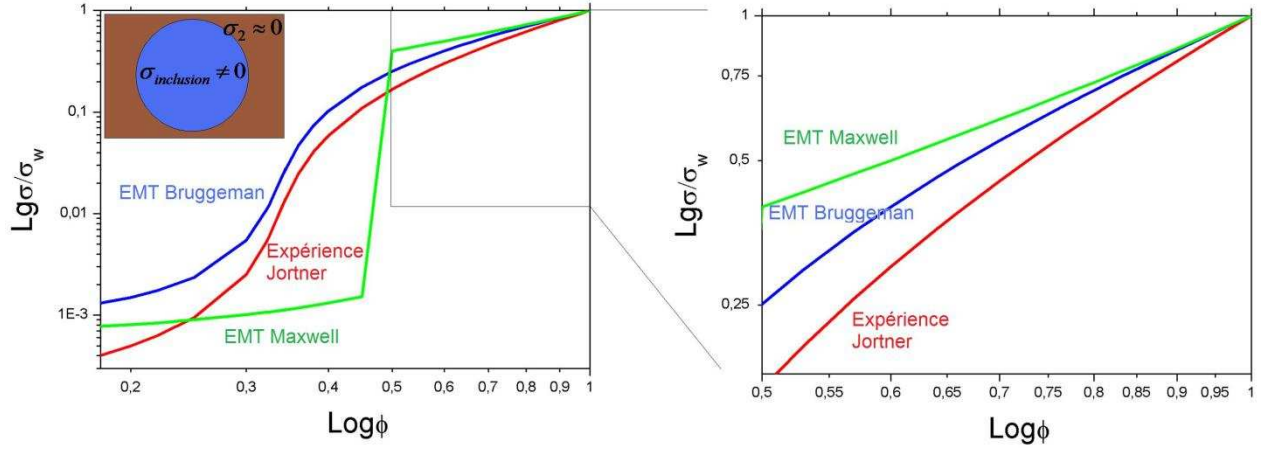


FIGURE 2.3 – Comparaison des résultats expérimentaux de Jortner et al. (1973) [41] (en rouge) avec les prédictions de théories de Maxwell (en vert) et de Bruggeman (en bleu).

Un assez bon accord est obtenu pour $\phi \approx 1$ conformément à l'hypothèse du départ d'EMT de Maxwell que la concentration de matériau de conductivité σ_2 immergé dans le matériau de conductivité σ_1 est petite. Toutefois la théorie de Maxwell est pratiquement abandonnée en faveur de celle de Bruggeman, qui s'avère être plus performante.

2.2.2 l'EMT de Bruggeman (EMT de type CPA pour la conductivité électrique)

La théorie de Bruggeman [39] est une description EMT basique de type CPA. Elle est dérivée de l'équation 2.6 avec $\sigma = \sigma_0$:

$$\sum_i f_i \left[\frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + 2\sigma} \right] = 0. \quad (2.10)$$

Pour le milieu composé de deux phases on en déduit:

$$\sigma = \frac{1}{4} \left(\Gamma \pm \left[\Gamma^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \right]^{1/2} \right), \quad (2.11)$$

Avec $\Gamma = (3f_1 - 1)\sigma_1 + (3f_2 - 1)\sigma_2$.

Appliqué à un milieu hétérogène avec, $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = \sigma_w$, $f_2 = \phi$, et $S_w = 1$, l'on obtient:

$$\begin{aligned} \sigma &= 0, & \phi &\leq \frac{1}{3}, \\ \sigma &= \frac{3}{2} \sigma_w \left(\phi - \frac{1}{3} \right), & \phi &> \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Tout d'abord, nous considérons le seuil de percolation de $1/3$ prédit par l'EMT de Bruggeman. Il peut être comparé au seuil établi pour la distribution aléatoire de sphères conductrices dans un milieu non-conducteur par Ziff et al. (2001) [68]:

$$\phi_c = 0.289573(2),$$

Les sphères dans le travail de Ziff ont le même rayon et ont le droit de se chevaucher l'une l'autre. Ce bon accord est aussi également observé dans l'expérience de Jortner [41] où les inclusions sphériques sont conductrices: on observe une diminution brusque de conductivité (figure 2.3) autour de $\phi_c \approx \frac{1}{3}$ pour les données expérimentales, et pour la prédiction d'EMT de Bruggeman.

Toutefois lorsque l'on considère le cas inverse: les sphères non-conductrices immergées dans l'électrolyte; on trouve que le seuil de percolation observé expérimentalement est $\phi_c \rightarrow 0$, et l'accord entre la théorie et l'expérience n'est obtenu que pour $\phi \approx 1$. (Fig. 2.2)

En résumé, nous concluons que ces EMT basiques sont en bon accord avec des données expérimentales obtenues dans les milieux constitués des inclusions sphériques pour les $\phi \approx 1$ dans les deux expériences. Ceci est conforme à l'hypothèse de départ – les théories de milieu effectif sont asymptotiquement valides près de $\phi = 1$. Lorsque ce sont les inclusions sphériques qui sont conductrices, l'EMT de Bruggeman est en accord satisfaisant avec des données expérimentales dans toute la gamme de concentration $\phi < 1$. Le seuil et la transition de conductivité (Fig. 2.2) ne sont pas décrits précisément par les deux théories basiques d'EMT. Nous notons que la formule de Bruggeman a d'autres utilisations: on peut s'en servir comme d'une loi de mélange ou comme d'une théorie de base pour la construction des modèles plus sophistiqués, appliqués aux milieux particuliers. Nous nous en servons également dans le chapitre 4 pour la modélisation des résultats expérimentaux.

2.2.3 Réseaux de résistances et l'EMT de Kirkpatrick

D'autres milieux hétérogènes à géométrie idéalisée, dont la conductivité macroscopique est souvent étudiée, sont les réseaux réguliers de conductances. Généralement l'on considère deux types de conductances ayant des valeurs 1 et 0. Il existe deux manières «classiques» de générer un tel milieu:

- lorsque l'on construit un réseau de liens, la conductance d'un lien est soit 1 avec la probabilité p (sinon 0 avec la probabilité $1 - p$) (Fig. 2.4a)
- lorsque l'on construit un réseau de site chaque site est «conducteur» avec la probabilité p et «isolant» avec la probabilité $1 - p$: la conductance 1 n'est attribuée à un lien que s'il se trouve entre deux sites «conducteurs» (en rouge sur la figure 2.4b).

Différentes géométries de réseaux peuvent être considérées: triangulaire, carré, diamant etc... Le seuil de percolation est défini comme la probabilité p_c telle que pour

$p > p_c$ le réseau infini est conducteur et pour $p \leq p_c$ il est isolant. Pour la majorité des réseaux, ce seuil est calculé avec une grande précision. Il s'avère qu'il dépend de la dimension de l'espace, de la géométrie de réseau ainsi que du type de construction (lien ou site ou autre) de réseaux.

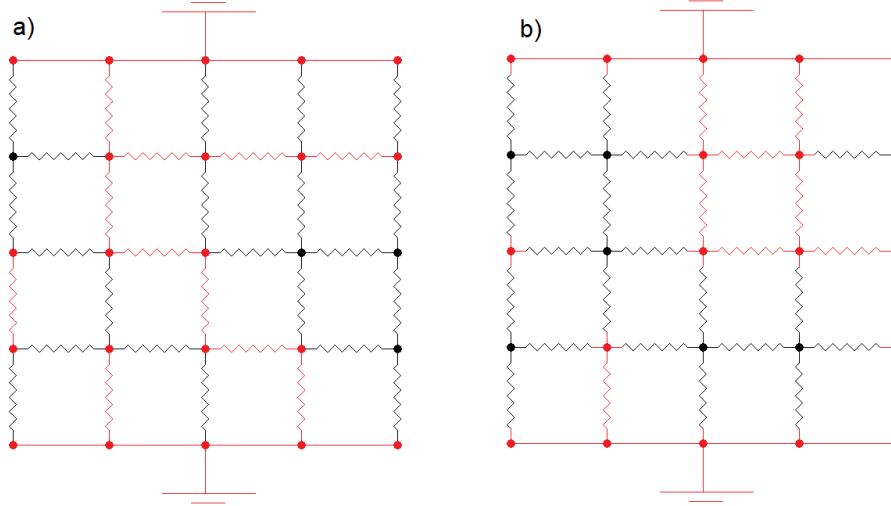


FIGURE 2.4 – Réseaux de conductances. Les conductivités 1 (en rouge) et les conductivités 0 (en noir) constituent un réseau qui est connecté, dans les deux cas, aux lignes équipotentielles conductrices. **(a)** Le réseau des liens. **(b)** Le réseau de sites.

S. Kirkpatrick [42,69] a développé les premières théories d'EMT pour ces réseaux de conductances aléatoires. Le principe utilisé est le même que pour la dérivation de l'équation 2.10 de l'EMT de type CPA pour les milieux hétérogènes continus.

Pour la percolation de liens et de sites pour un réseau avec des conductivités $\sigma_1 = 1$ et $\sigma_2 = 0$, l'EMT basique³ de Kirkpatrick prédit :

$$p \left[\frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma_1 + (z/2 - 1)\sigma} \right] + (1 - p) \left[\frac{\sigma_2 - \sigma}{\sigma_2 + (z/2 - 1)\sigma} \right] = 0, \quad (2.13)$$

où z est le nombre de coordination du réseau. Cette équation a la même forme que la formule de Bruggemann (l'Eq. 2.10). La simplification de 2.13 donne le résultat final (tel que l'on trouve dans [42]):

$$\sigma = 1 - \frac{1 - p}{1 - 2/z}, \quad (2.14)$$

³ Dans l'article en question [42] de Kirkpatrick une EMT alternative basée sur les calculs de Isyumov [75] est proposée pour la percolation de sites. Ici nous l'avons volontairement omis car il s'agit de présenter les EMT basiques à ce stade du manuscrit, cette EMT sera décrite dans la section 2.3.4.

Afin de décrire la percolation de sites par cette EMT, M. Sahimi [70] propose de remplacer les p dans l'équation 2.13 par p^2 . Cette modification se justifie par le fait que lorsqu'il s'agit de percolation de site pour qu'un lien soit conducteur, il faut que les deux sites à ses extrémités le soient. La formule suivante est obtenue :

$$\sigma = 1 - \frac{1 - p^2}{1 - 2/z}, \quad (2.15)$$

Toutefois, la proportion de lien n'est pas exactement égale à p^2 et dépend du nombre de coordination, z , du réseau.

L'application d'EMT simple de type CPA Bruggeman à la percolation de lien et de site d'un réseau cubique donne les résultats suivants (Fig. 2.5):

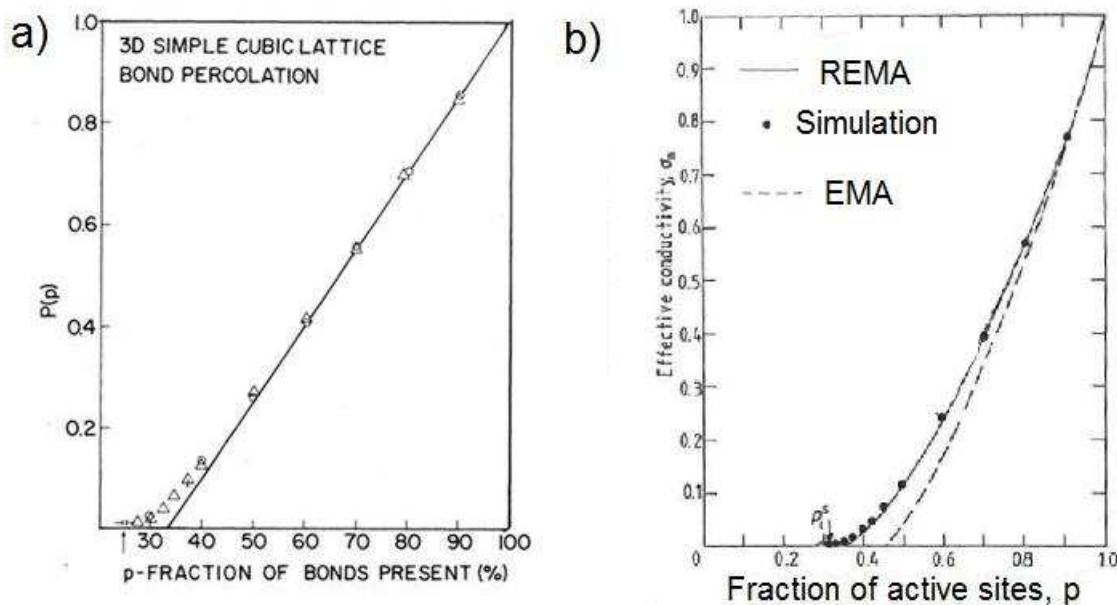


FIGURE 2.5 – La conductivité de réseaux cubiques. **(a)** Pour les liens selon [42]: les triangles représentent les résultats d'une simulation numérique, ligne pleine représente l'EMT simple de Kirkpatrick (l'Eq. 2.14). **(b)** Pour les sites selon [70] les points représentent les résultats d'une simulation numérique, la ligne en pointillée représente l'EMT simple (l'Eq. 2.15), la courbe en trait plein correspond à une approximation améliorée par une méthode de renormalisation (REMA voir 2.3.3).

Le meilleur accord entre la théorie et l'expérience est observé pour les $p \approx 1$ et pour $p \approx 0$ et donc lorsque une des phases a une concentration dominante. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse initiale de l'EMT, sachant que lorsqu'une de concentrations est élevée un milieu hétérogène ressemble le plus à un milieu homogène. Des résultats similaires sont obtenus pour les milieux hétérogènes continus. La difficulté de prédire la valeur correcte de seuil et la conductivité près de la transition est d'autant plus apparente que les calculs numériques de ce seuil sont précis sur les réseaux réguliers. Les approches basées sur les

EMT simples qui permettent d'améliorer dans certains cas les prédictions théoriques, sont exposées dans les sections qui suivent.

2.3 Les EMT dérivées de l'EMT basique de Bruggeman

2.3.1 DEM - Differential effective-medium theory

En 1981 P. N. Sen [43] a proposé une EMT basée sur l'EMT de Bruggeman (CPA) qu'il a nommé DEM - « differential effective-medium theory ». Les principes sur lesquelles reposent DEM sont les suivantes:

- Comme milieu initial on prend une des phases. (Dans les deux articles où DEM est présenté ce milieu est conducteur: mélange de ciment et d'eau salée dans [44], et eau salée dans [43])
- Le milieu hétérogène final est construit itérativement. Une quantité infinitésimale de la deuxième phase (des autres phases) est ajoutée à chaque itération et la nouvelle conductivité du mélange est calculée avec l'EMT basique [43] ou bien avec une autre formule de conductivité de mélange – formalisme généralisée de DEM proposé par Sheng en 1991 [44]

Dans le cas où le milieu n'est constitué que de deux phases et lorsque la formule de Bruggeman est utilisée (l'Eq. 2.10) on obtient l'équation suivante pour la conductivité:

$$\frac{d\sigma}{3\sigma} = \frac{d\Psi}{1-\Psi} \frac{\sigma_m - \sigma}{\sigma_m + 2\sigma}, \quad (2.16)$$

où σ est la conductivité du mélange avec la proportion Ψ de la nouvelle phase ajoutée aux $(1-\Psi)$ de la phase initiale, et σ_m et σ_w sont leurs conductivités respectives. Appliquée à l'expérience de Sen [43] (la matrice des billes de verres non-conductrices fondues est remplie avec de l'eau salée conductrice) l'intégration de l'équation 2.16 se fait de $\sigma(\Psi=0) = \sigma_w$ (la conductivité de l'eau) à $\Psi=1-\phi$. On obtient pour les sphères un parfait accord avec l'expérience:

$$\sigma = \sigma_w \phi^{3/2}, \quad (2.17)$$

La valeur du seuil, égale à zéro, donnée par DEM est due au choix du milieu initial. En effet, ce choix de la phase conductrice comme initiale assure la conductivité non nulle pour toutes les valeurs de $\phi > 0$. L'accord obtenu dans le cas particulier de l'expérience de Sen est remarquable, néanmoins on pourrait difficilement appliquer DEM au cas inverse où les inclusions conductrices seraient immergées dans un milieu isolant. Pour ce cas DEM aurait prédit la conductivité zéro pour tous les $\phi < 1$. Afin de considérer ce cas inverse nous exposons donc dans la section suivante un autre type d'EMT.

2.3.2 EMTDD – Effective-medium theory with dipole-dipole interactions.

Lorsque le développement des EMT basiques a été présenté dans la section 2.1 les inclusions sphériques monophasiques ont été considérées comme des cellules élémentaires. Toutefois, si l'on décide de choisir d'autres types d'objets comme cellules élémentaires, on pourra construire une EMT alternative. Naturellement, en prenant des objets plus complexes comme les agglomérats de cellules monophasiques, on espère obtenir une formule asymptotique plus précise. C'est en utilisant cette logique que Granqvist en 1978 propose de considérer des groupes (en. - cluster) de sphères en contact ou des lignes de sphères en contact à la place des sphères isolées. Techniquement, il suffit de remplacer les $\Gamma_i^{\alpha\beta} = L_i^{\alpha\beta}$ par les facteurs de dépolarisation appropriés [71]

Il s'en suit

$$\frac{1}{3} \sum f_i \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma + L_{ij}^* (\sigma_i - \sigma)} = 0, \quad (2.18)$$

où les f_i et σ_i sont les concentrations et les conductivités des différents phases, σ est la conductivité recherchée du milieu et les L_{ij}^* sont des facteurs de dépolarisation: $L_{*j}^{\text{chaines}} = [0.1330.4350.435]$ pour les chaines et $L_{*j}^{\text{groupes}} = [0.08650.08650.827]$ pour les groupes. Ces valeurs de facteur de dépolarisation ont été obtenues par P. Clippe [72]

La nouvelle EMT est nommé EMTDD, où DD – signifie dipôle-dipôle. Appliqué aux expériences similaires à celle de Jortner [41] (inclusions sphériques conductrices immergées dans une solution peu conductrice) EMTDD donne un meilleur accord qu'EMT basique de Bruggeman (Fig. 2.6):

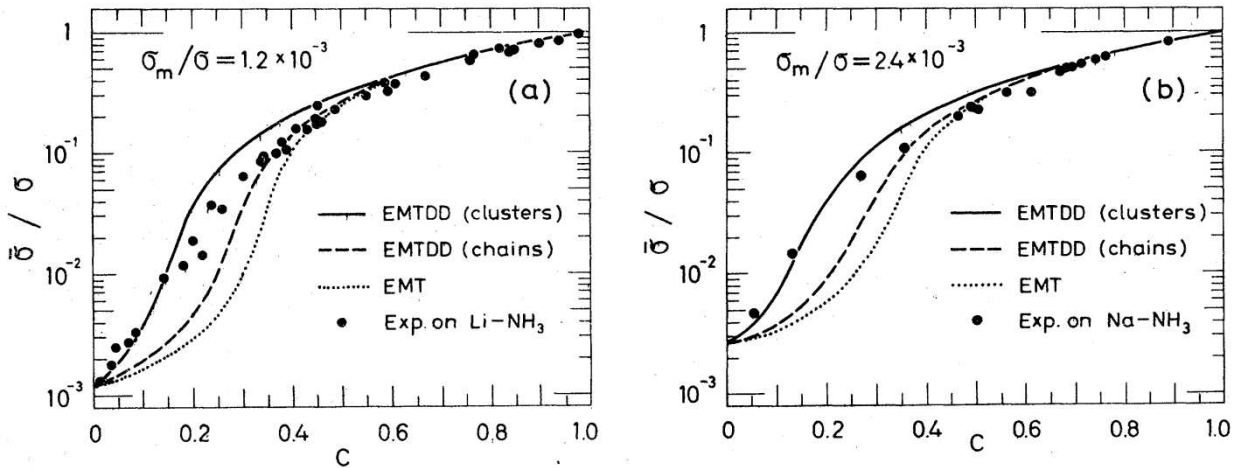


FIGURE 2.6 – Comparaison de prédictions d'EMTDD aux résultats expérimentaux selon [71] (a) pour la solution de Li-NH₃ à 223 K (b) pour la solution de Na-NH₃ à 240K.

Pour certaines concentrations les agglomérats de type chaine, et dans l'autre de type groupe, donnent le meilleur accord avec l'expérience. Le calcul des facteurs de dépolarisation

ne semble pas être rigoureux dans la mesure où la microstructure des agglomérats considérés ne correspond pas exactement à la microstructure des solutions étudiées. Néanmoins, ces résultats permettent de confirmer l'idée que le domaine d'EMT peut être prolongé si on considère des inclusions complexes. Cette idée est également exploitée pour produire des meilleure théories pour les réseaux de conductance.

2.3.3 REMA de Sahimi pour la percolation de lien dans un réseau de conductances.

Sahimi (1983) [73] a développé une description EMT améliorée pour les réseaux de conductances élémentaires. L'idée utilisée est similaire à l'approche de Granquist pour déduire la conductivité du milieu continu: des groupes de conductances élémentaires sont considérées comme cellules de construction d'une théorie EMT. Un exemple d'une telle cellule pour le réseau carré est présenté sur la figure 2.7a. Une transformation du type « renormalisation » diminue la taille latérale du réseau d'un facteur deux: $b=2$ (notation utilisé dans [73]). Les valeurs des nouvelles conductances sont calculées en utilisant le schéma montré sur la figure 2.7b. La transformation est choisie de manière à conserver la structure du réseau à la suite de la renormalisation. La figure 2.7 montre quelles sont les conductances pertinentes sur le réseau initial. Ainsi en partant de la distribution simple des valeurs des conductances élémentaires, on peut calculer la nouvelle distribution des conductances $g(\sigma_1, \dots, \sigma_5)$ de cellules complexes. Ou, autrement dit, les concentrations correspondantes aux différentes valeurs de conductances renormalisées $g(\sigma_1, \dots, \sigma_5)$.

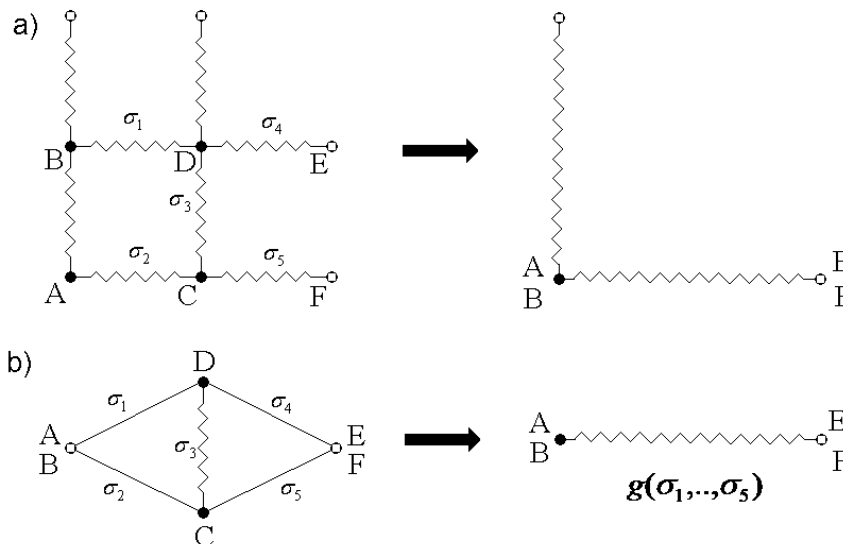


FIGURE 2.7 – Une cellule élémentaire utilisée dans le REMA pour le réseau carré. (a) La transformation des conductances. (b) Le schéma utilisé pour calculer les conductivités correspondantes.

Des cellules de différentes tailles et géométries peuvent être considérées. En pratique, il s'avère que les cellules de plus grandes tailles sont mieux adaptées pour prédire la conductivité. Les résultats obtenus avec des cellules de tailles $b=2$ (Fig. 2.7) et $b=3$ pour les réseaux carrés ainsi que avec $b=3$ pour les réseaux cubiques sont présentés dans la figure 2.8.

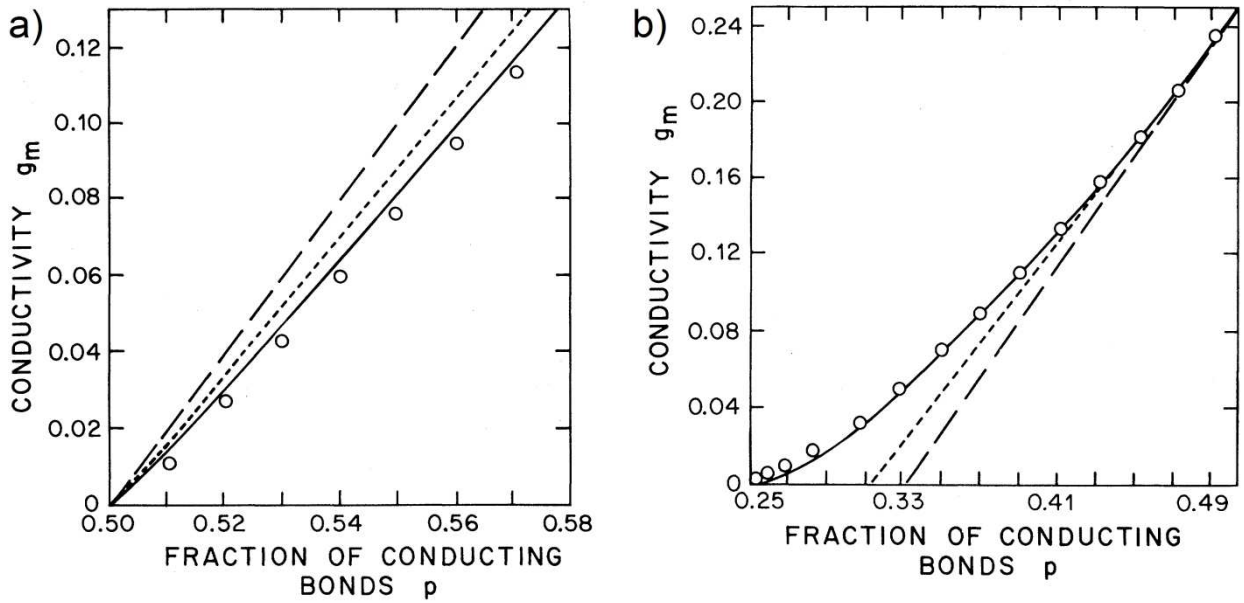


FIGURE 2.8 – La comparaison de la conductivité obtenue par les simulations numériques avec des prédictions de différentes descriptions EMT selon [73] près de la transition de percolation. (a) Pour les réseaux carrés: cercles - les valeurs simulées, ligne tirée - l'EMT simple de Kirkpatrick, ligne pointillée REMA ($b=2$), ligne en trait plein - REMA ($b=3$). (b) Pour les réseaux cubiques: en cercle - les valeurs simulées, ligne tirée - l'EMT simple de Kirkpatrick, ligne pointillée - l'EMT groupe de conductances [74] ligne en trait plein - REMA.

Pour la percolation de lien, l'accord entre les conductivités simulées et les conductivités théoriques est donc meilleur pour l'approche REMA que pour la description EMT simple de Kirkpatrick. Un meilleur accord est également obtenu lorsque REMA est appliquée à la percolation de site (Fig. 2.5) [70]. Une autre modification de l'EMT basique pour la percolation de site qui repose sur une méthode différente est considérée dans la section suivante.

2.3.4 L'EMT de Kirkpatrick pour la percolation de site.

Nous rappelons que l'EMT simple de Kirkpatrick-Sahimi analogue à l'EMT de Bruggeman ne décrit correctement la conductivité de réseaux de percolation de sites que pour $p > 0.8$. Contrairement à la percolation de lien, la percolation de site contient des corrélations importantes de courte portée entre les conductivités voisines: i.e. la non conductivité d'un lien permet de dire qu'au moins la moitié de ses liens voisins seront aussi isolants. Ces corrélations sont à l'origine des mauvaises prédictions de l'EMT. La formulation mathématique de ce problème de corrélation se trouve dans [42]. Afin de pouvoir inclure ces corrélations, Kirkpatrick a recours à l'analogie entre un réseau de conductivité et un réseau d'atomes constituant un aimant. L'utilisation des résultats de Izyumov [75] obtenus pour les cristaux ferromagnétiques avec des impuretés permet de prendre en compte ces corrélations. Il s'en suit l'équation suivante pour la percolation de site en 3D: $\sigma = p - 1.52p(1 - p)$, qui s'applique pour $p > 0.6$. La comparaison avec la simulation numérique est montrée sur la figure 2.9 ci-dessous :

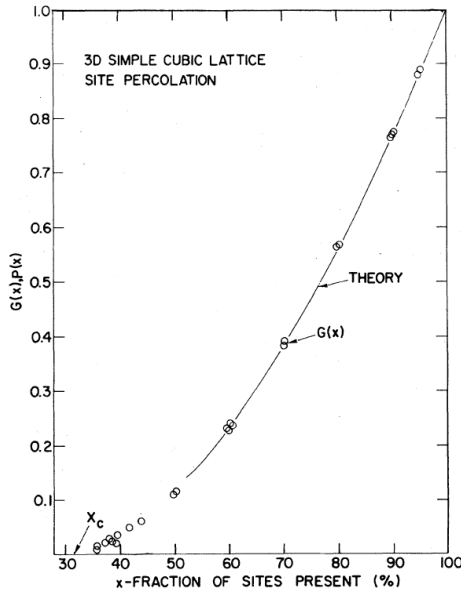


FIGURE 2.9 – La conductivité de réseaux cubique de site selon [42]: en cercles - les valeurs simulées, lignes pleines – théorie de Kirpatrick-Izyumov.

Ce résultat qui s'appuie sur le calcul d'Izyumov prend donc en compte les perturbations d'ordre supérieur à celles prises en compte par une description EMT basique. En effet Izyumov explique qu'il prend la solution exacte pour un cristal ne contenant qu'une impureté (équivalent d'EMT basique) et qu'il calcule ensuite les influences mutuelles des perturbations pour certaines configurations des impuretés qui sont moyennées par la suite. Contrairement aux modèles de Granquist (EMDD) et Sahimi (REMA) ce résultat s'appuie sur une formulation mathématique rigoureuse. On peut imaginer que l'idée d'utiliser les groupes de résistances autant que des cellules élémentaires dans une EMT pourrait être reformulée rigoureusement avec un formalisme similaire à celui d'Izyumov [75] mais à l'heure actuelle ceci reste improuvé.

2.3.5 DEM pour les réseaux de conductance construits à la Kirkpatrick

Avant de conclure cette partie descriptive de différents EMT il nous a semblé intéressant de construire une DEM – « differential effective-medium theory » à partir de l'EMT basique de Kirkpatrick pour la percolation de lien.

Afin de construire une telle EMT en s'appuyant sur l'EMT de Kirkpatrick nous utilisons le formalisme général de DEM proposé dans [44]:

$$F(1 - \Psi, \Sigma_1, \Psi, \Sigma_2, \sigma) = 0$$

$$g(\Sigma_1, \Sigma_2) = - \frac{(\partial F / \partial \Psi)_{\Psi=0}}{(\partial F / \partial \Sigma)_{\Psi=0}} \quad (2.19)$$

$$\int_{\sigma=\Sigma_1}^{\sigma} \frac{d\sigma}{g(\sigma, \Sigma_2)} = \int_{\Psi=0}^{\Psi} \frac{d\Psi}{1 - \Psi}$$

avec $\Sigma_1=1, \Sigma_2=0$ et $\Psi=1-p$, en utilisant l'EMT de Kirkpatrick (Eq. 2.13)

$$F(p, 1-p, 0, \sigma) = p \left[\frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma_1 + (z/2 - 1)\sigma} \right] + \frac{p-1}{(z/2 - 1)\sigma} = 0.$$

A partir du système d'équation 2.19 nous avons obtenu la version DEM de l'équation de Kirkpatrick:

$$\sigma = p^{\frac{z}{z-2}} \quad (2.20)$$

En conformité avec le DEM de Sen (l'Eq. 2.17) nous trouvons un seuil nul et une loi en puissance en fonction de la concentration de la phase conductrice. La comparaison de ce résultat avec l'EMT de Kirkpatrick et les résultats de simulation numérique pour un réseau cubique de liens est présentée sur la figure 2.10.

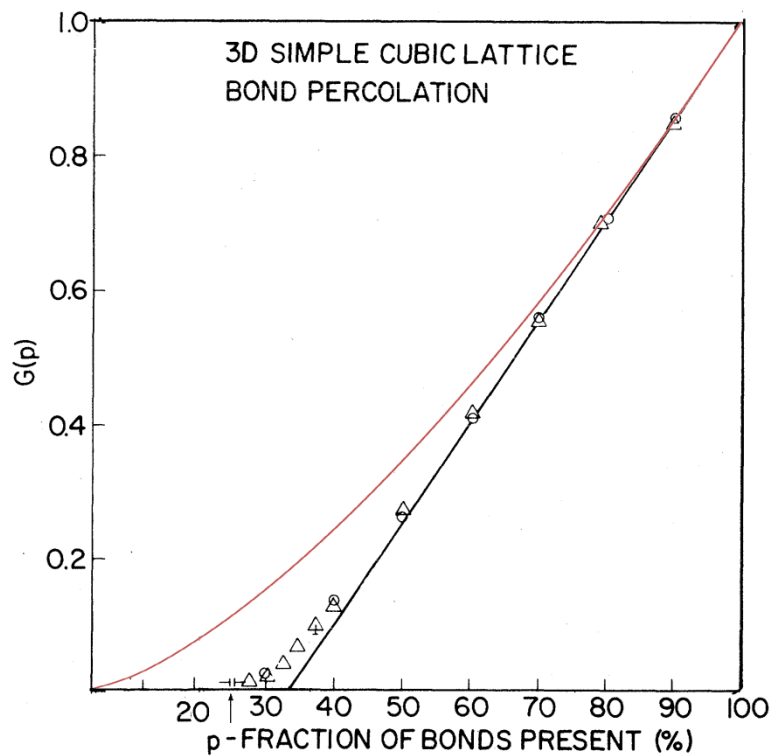


FIGURE 2.10 – La conductivité d'un réseau cubique de liens comparé aux différentes descriptions EMT selon [42]. En triangle – les résultats de simulation numérique, ligne noire – l'EMT de Kirkpatrick, ligne rouge la DEM basée sur l'EMT de Kirkpatrick.

Nous constatons que l'application de la description DEM n'améliore pas la description EMT basique lorsqu'il s'agit de la conductivité d'un réseau de conductances. La non-universalité de la description DEM, qui réside dans la supposition qu'une des phases a une

topologie différente de l'autre, implique un seuil de valeur nulle et ne permet donc pas d'appliquer cette description au réseau de conductances

2.4 L'analyse des théories EMT appliquées à la conductivité électrique

2.4.1 Sommaire des principes utilisés dans les descriptions EMT dérivées de l'EMT basique de Bruggeman

Pour les deux types de milieux hétérogènes idéalisés : continu – représenté par les sphères conductrices (non-conductrices) immergées dans une phase non-conductrice (conductrice), discret – représenté par des réseaux de conductances, les descriptions EMT dérivées reposent sur les trois approches suivantes:

1. La conductivité du milieu hétérogène est calculée par itération sur la base d'une relation de l'EMT basique.
2. Des cellules complexes constituées de chaque phase constituant le milieu sont introduites dans l'EMT basique.
3. Les perturbations d'ordre supérieur à l'EMT de base sont prises en compte.

En ce qui concerne la première approche, son application se limite aux cas d'une phase continue conductrice. La non universalité de cette approche, liée à la prédiction de seuil nul, et couplée aux mauvaises prédictions concernant les réseaux de conductances, ne permet pas de créer un outil standard. Les raisons de sa validité restent purement qualitatives.

La deuxième approche se révèle performante lorsqu'elle est appliquée aux réseaux réguliers discrets, car il est possible de calculer précisément les concentrations de différentes cellules composites. Appliquée aux milieux continus, cette méthode s'avère moins efficace. La limitation semble venir de la complexité des calculs de concentrations et de conductivités des cellules composites. Les raisons de la validité de cette approche ne sont pas formulées rigoureusement.

La troisième approche appliquée à la percolation de site repose sur une formulation mathématique rigoureuse. Probablement à cause de la complexité élevée des calculs, elle n'a pas été développée pour d'autres types de milieux hétérogènes.

Après avoir présenté les différentes approches EMT qui seront appliquées dans la modélisation de la partie expérimentale de la thèse, nous continuons à analyser ces approches dans le cadre de la loi d'Archie.

2.4.2 Descriptions EMT appliquées à la loi d'Archie

Parmi les différentes descriptions EMT seulement les EMT – DEM [43,44], qui conduisent à des lois de puissance, fournissent des fondements possibles pour la première loi d'Archie.

Nous rappelons que la première loi d'Archie postule:

$$\sigma = \sigma_w \phi^m \quad (2.21)$$

pour n'importe quel type de matériau poreux avec un exposant m établi de manière empirique pour un type de roche donné.

Afin de pouvoir appliquer une description DEM aux matériaux poreux, Sen et Shang ont proposé de modéliser les grains par des ellipsoïdes. Techniquement cela revient à prendre l'équation 2.18 (l'EMT de Granqvist) en tant que $F(1-\Psi, \Sigma_1, \Psi, \Sigma_2, \sigma) = 0$ dans la formulation DEM (l'Eq. 2.19). Il s'en suit pour m [44]:

$$m = (5 - 3L) / [3(1 - L^2)] \quad (2.22)$$

où L est le facteur de dépolérisation d'un ellipsoïde avec $L_1 = L$ et $L_2 = L_3 = (1 - L) / 2$. Ceci conduit par exemple à $m = 3/2$ pour des particules sphériques.

Ainsi cette relation permet de relier directement la microstructure à l'exposant de la loi d'Archie. Quelques accords quantitatifs sont obtenus [43] pour les grains plats l'exposant d'Archie est, en effet, plus élevé que pour les particules sphériques. Toutefois il n'existe pas de données expérimentales qui pourraient confirmer strictement l'Eq. 2.21-2.22. De plus, pour les particules sphériques des résultats différents de ceux de Sen sont rapportés: Jackson (1978) [76] a trouvé 1.2 pour les sphères à la place de 1.5 trouvé par Sen.

La suggestion que la première loi d'Archie pourrait être validée par une approche de type DEM n'est ainsi pas strictement confirmée. Mais d'autre part, l'exemple des percolations de liens et de sites évoque un autre aspect qui n'est pas pris en compte par les descriptions DEM. Les percolations de sites contiennent des fortes corrélations qui font passer l'exposant de $m = 1$ à $m = 2$, même pour les faibles concentrations de la phase ajoutée (les sites non-conducteurs). La théorie DEM, que nous avons construite pour les réseaux de résistance, prédit $m = 1.5$ qui se trouve entre les deux valeurs: pour les sites et les liens, et ne tient pas compte de la nature de la percolation. Il est possible donc que lorsqu'il s'agit de roches réelles, un effet similaire au type de percolation influe sur l'exposant m . Cet effet est complètement absent dans l'approche DEM.

En concluant nous notons que les valeurs de m prédites par DEM sont plus proches des données expérimentales que la valeur $m = 1$ donnée par les EMT basiques, bien qu'elles ne correspondent pas strictement aux données expérimentales et ne prennent pas en compte les différents types de corrélations (type de percolation).

2.4.3 Conclusions et perspectives

Pour résumé, nous pouvons dire que les comportements asymptotiques de type EMT simple se trouvent souvent applicables (à part le cas de percolation de site) lorsqu'une des phases est en concentration dominante. Ils sont fondés sur des raisonnements rigoureux, néanmoins nous notons l'absence de critère pour leur domaine de validité. Ainsi, avant

d'avoir appliqué une description EMT basique aux données expérimentales il est difficile d'avoir la notion de l'étendue de son domaine de validité. Ceci diminue de manière considérable leur force prédictive.

Les EMT avancées qui reposent sur l'EMT basique CPA de Bruggeman sont des EMT adaptées aux différents cas particuliers issus de considérations qualitatives. Il arrive que ces modèles fournissent des prédictions remarquables: l'EMT de Sahimi pour la percolation de lien, l'EMT de Sen pour l'expérience de bille fondue. Mais il arrive aussi qu'ils se trouvent incapables de modéliser les données expérimentales. Le caractère non universel de ces théories nécessite l'emploi d'approches plus rigoureuses.

Nous allons considérer dans le chapitre suivant la théorie de la transition de percolation qui permet de s'affranchir de ces deux dernières difficultés à proximité du seuil de percolation. En effet, à proximité du seuil de percolation, les exposants de la conductivité prédits par la théorie de la percolation sont universels et ne dépendent que de la dimension de l'espace. Ce chapitre présente notre contribution originale à la théorie de la percolation ainsi que la suite de la réflexion sur la loi d'Archie.

Chapitre 3

La théorie de la percolation et la loi d'Archie

La transition de percolation est un changement d'état macroscopique d'un système hétérogène, caractérisé par l'apparition d'un chemin continu au-delà d'un seuil de concentration de l'une des phases constituantes. L'origine du mot est liée au passage de l'eau à travers le marc de café en fonction de sa porosité. Cette transition fut rapidement utilisée pour décrire la propagation d'une épidémie, celle du feu dans une forêt, du courant électrique dans un conducteur à matériau hétérogène etc En 1957, Hammersley a introduit le premier modèle mathématique de la transition de percolation lorsqu'il a étudié le passage de gaz à travers des masques de protection pour les soldats. Il a assimilé ces masques constitués de granules de carbone poreux à un graphe aléatoire.

La théorie de percolation définit un certain nombre de grandeurs qui permettent de décrire ces graphes et le processus de percolation – seuil de percolation, longueur de corrélation, amas infini de percolation, différents exposants de scaling etc... Dans la suite de ce chapitre nous utilisons ces notions d'après leur définition précisées par Stauffer [77].

On peut considérer que la théorie de percolation se divise en deux parties [77] :

- L'étude des propriétés statiques des graphes (réseaux) aléatoires: quantités d'amas de différentes tailles, seuil de percolation, valeurs de la longueur de corrélation etc.
- L'étude des propriétés dynamiques : conductivité, permittivité, coefficients de diffusion, propagation et propriétés d'un front lors d'une percolation d'invasion.

A l'heure actuelle, il s'avère qu'en dépit des liaisons évidentes, on ne puisse pas prédire les propriétés dynamiques uniquement à partir des propriétés statiques.

Naturellement, nous nous intéressons à la deuxième partie de la théorie de percolation qui concerne les propriétés dynamiques et donc la conductivité électrique. Nous allons en présenter brièvement des résultats sur plusieurs types de réseaux dans la section 3.1. Ensuite nous reprenons dans la section 3.2 les réseaux de liens et de sites pour étudier le comportement de la conductivité près du seuil de percolation et son universalité (article paru dans Physica A [78]). Puis nous étudions l'applicabilité de la loi d'Archie pour ces réseaux dans la section 3.3. La section 3.4 est consacrée aux conclusions et perspectives.

3.1 Principaux résultats de la théorie de Percolation concernant la conductivité électrique.

Comme nous avons mentionné dans l'introduction générale, les premiers résultats pour la conductivité électrique sont dues aux théories initialement développées pour les transitions

magnétiques en 1969 par Fortuin and Kasteleyn [50]. Le recours à cette analogie avec le magnétisme a été également utilisé dans la chapitre précédent pour obtenir l'EMT dans le cas de la percolation de site. Ceci a été possible car le modèle mathématique de Potts utilisé en magnétisme peut également représenter les réseaux de conductances [50]. D'autre part comme le souligne Stauffer [77] ces résultats peuvent être démontrés indépendamment en utilisant la théorie du groupe de renormalisation introduite par Leo P. Kadanoff en 1966 et K. Wilson en 1970. Nous nous référons ici au livre de Stauffer [77] pour les résultats essentiels que nous présentons pour les réseaux de conductances de liens et de sites.

Lorsque la probabilité p avec laquelle les éléments du réseau sont générés est égale à la probabilité du seuil de percolation p_c la géométrie du réseau devient fractale. En se basant sur cette propriété géométrique la théorie de percolation prédit un comportement particulier pour la conductivité. Ainsi pour un réseau infini lorsque la probabilité p est au voisinage de seuil de percolation p_c , la conductivité σ obéit à la loi suivante:

$$\sigma = a(p - p_c)^t, \quad (3.1)$$

où t est l'exposant de la conductivité.

La valeur exacte de cet exposant n'est pas obtenue à partir de considérations théoriques. Pour un milieu aléatoire donné elle peut être soit mesurée soit calculée. Elle dépend de la dimension de l'espace et il est démontré qu'elle est la même pour des systèmes appartenant à ce qu'on appelle une classe d'universalité. Chaque classe d'universalité regroupe un grand nombre des systèmes : tous les réseaux réguliers de même dimension d'espace, constitués de conductances générées aléatoirement appartiennent à la même classe d'universalité. D'autres classes d'universalités intéressantes du point de vue de la modélisation de roches réelles sont la percolation d'invasion et la percolation continue.

3.1.1 Les différentes classes d'universalités

Percolation d'invasion

Percolation d'invasion [47] – il s'agit également d'étudier un réseau régulier de conductances constitué de sites et de liens, mais à la différence de la percolation « standard », on utilise une manière particulière d'assigner les valeurs de conductances. On utilise des liens ou des sites de différentes géométries et différentes tailles (leur sections peuvent être rectangulaire, circulaire etc). Le réseau est entièrement rempli par la première phase, puis il est « envahi » par la deuxième: à chaque pas le site ou le lien de plus grande section est par exemple rempli par la phase deux. (la règle inverse est également possible). Cette manière de remplir le réseau est inspirée par le mouvement des fluides dans un poreux lorsque les forces capillaires sont dominantes. En effet dans ces conditions le choix d'un pore à « envahir » ne dépend que de ses dimensions. Il est connu que les propriétés statiques de percolation d'invasion diffèrent de celles de la percolation standard [58,79]. Étonnamment, l'exposant de

conductivité pour la percolation d'invasion, supposé être proche de celui de la percolation standard, n'a pas été mesuré.

Percolation continue

Percolation continue – on ne dispose pas les objets sur un réseau : il s'agit d'étudier un milieu composé aléatoirement d'objets qui peuvent en général se superposer : par exemple des lignes de différentes tailles, des cercles (sphères) etc. Les systèmes les plus étudiés sont constitués de cercles (ou de sphères) de même taille. Deux types de modèles sont distingués : swiss-cheese model avec des inclusions conductrices et inverse swiss-cheese model avec des inclusions isolantes. L'exposant de conductivité pour le swiss-cheese model est trouvé d'être égale 2.5 [80] en 3D (à comparer avec 2 pour la percolation standard) et 1.8 en 2D [49] (à comparer avec 1.3 pour la percolation standard). Ils n'appartiennent donc pas à la même classe d'universalité que les réseaux de conductances régulières.

3.1.2 Percolation et la loi d'Archie

Ce résultat a diminué l'impact général de la théorie de percolation car on a longtemps pensé qu'il n'y avait qu'une seule classe d'universalité pour la percolation à chaque dimension. Ainsi des roches réelles, où les phases sont distribuées de manière inconnue mais probablement proche de la percolation d'invasion, n'ont aucun raison a priori d'appartenir à une classe d'universalité connue.

Toutefois, la théorie de percolation prédit que près de la transition la conductivité obéit à l'équation 3.1. En supposant qu'au moins une partie de roches peut appartenir à la même classe d'universalité, on peut utiliser ce résultat pour justifier la loi d'Archie. Ainsi plusieurs travaux ont été entrepris dans cette direction. D'abord Zhou [81] a proposé plusieurs modèles pour la conductivité dans les roches en utilisant la théorie de percolation. Ensuite [29] a proposé une nouvelle forme de la loi d'Archie :

$$\sigma = a \sigma_b \left(\frac{\phi(S_w - S_w^{\text{critical}})}{1 - \phi S_w^{\text{critical}}} \right)^{n=\mu} \quad (3.2)$$

où σ_b est la conductivité de la saumure, S_w est la saturation, S_w^{critical} est la saturation critique (seuil de percolation), μ est l'exposant de la conductivité, ϕ est la porosité et a est la constante déterminée par la condition à la limite: $\sigma(\phi = 1, S_w = 1) = \sigma_b$.

Dans son travail, Erwing compare différentes données expérimentales avec l'Eq. 3.2 et montre qu'avec un seuil S_w^{critical} comme paramètre de fit, on observe un bon accord avec les mesures. Le seuil n'étant qu'un paramètre de fit, cet accord n'établit aucunement le fondement physique d'une telle description.

Outre le problème d'appartenance des différentes roches aux différentes classes d'universalité, ce travail repose sur l'hypothèse que l'Eq. 3.1 de la théorie de la percolation

est valide au-delà du voisinage de seuil de percolation. Nous avons voulu vérifier cette hypothèse.

Ceci fut la motivation du travail relaté dans l'article présenté dans la section suivante : il étudie la pertinence de la loi d'Archie au regard de la percolation.

3.2 Article : Universality of 3D percolation exponents and first-order corrections to scaling for conductivity exponents.



Universality of 3D percolation exponents and first-order corrections to scaling for conductivity exponents

B. Kozlov^{a,*}, M. Laguès^b

^a Laboratory of Microfluidics, UMR Gulliver, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

^b Espace Pierre-Gilles de Gennes, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2010

Received in revised form 28 July 2010

Available online 6 August 2010

Keywords:

3D percolation
Conductivity exponent
Corrections to scaling
Finite-size scaling
Universality

ABSTRACT

By using a fast, Nested Dissection algorithm we compare the results of finite-size scaling at p_c and of “ p ” scaling ($L = \text{const}$) on large cubic random resistor networks [up to $500 \times 500 \times 500$]. The “ p ” scaling for conductivity of both site and bond networks leads to an exponent $t = 2.00(1)$. The finite-size scaling leads to the ratio of this conductivity exponent to the coherence length exponent ν : $t/\nu = 2.283(3)$. Combining these results we estimate $\nu = 0.876(6)$, in excellent agreement with a value proposed by Ballesteros et al. The first-order correctional exponent ω is found to be $\omega = 1.0(2)$.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The theory of percolation was used very early to describe the behavior of heterogeneous systems, where the concentration p of a conductive component is changed [1]. As expected [2], the percolation transition exhibits a scaling behavior very close to the threshold p_c .

The scaling behavior of the conductivity in an infinite system near the percolation threshold is the following:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t, \quad (1)$$

where p is the probability that a bond (or site) is conducting, p_c is the percolation threshold and t is the conductivity exponent. More generally, if the size L of the system is also varied, one expects:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t f\left(\frac{L}{\xi}\right) = (p - p_c)^t f(L(p - p_c)^\nu), \quad (2)$$

where ξ is the coherence length and ν is the corresponding scaling exponent. At $p = p_c$, this leads to the finite-size scaling behavior:

$$\sigma \propto L^{-t/\nu}. \quad (3)$$

The present study is performed both on the finite-size behavior at the percolation threshold p_c , and on the behavior for fixed L when p is changed. The purpose of this work is to accurately study the scaling behavior and the corrections to scaling, together with their universality, on two simple situations: site and bond percolations on a 3D simple cubic lattice. Numerous

* Corresponding author. Tel.: +33 1 40 79 58 44; fax: +33 1 40 79 58 57.

E-mail address: kozlovb82@yahoo.fr (B. Kozlov).

Table 1

Previous determination of the universal conductivity exponents t/ν and t , of leading correction to scaling ω exponent and the coherence length exponent ν .

Reference	t/ν	t	ω	Reference	ν
Fisch and Harris (1978) [16]		1.95(3)		Dunn et al. (1975) [17]	0.83(5)
Derrida et al. (1983) [7]	2.2(1)	1.94(10)	[0.5, 1.5]	Lorenz and Ziff (1998) [18]	0.875(8)
Adler (1985) [15]		2.04(10)		Ballesteros et al. (1999) [14]	0.8765(18)
Gingold and Lobb (1990) [6]	2.276(12)	2.003(47)		Tomita and Okabe (2002) [19]	0.893(40)
Normand and Herrmann (1995) [4]	2.26(4)		1.4	Martins and Plascak et al. (2003) [20]	For site: 0.877(12) For bond: 0.868 (11)
Batrouni et al. (1996) [9]	2.282(5)			Nishiyama (2006) [21]	0.81(5)
Golden (1990) [22]		$1 \leq t \leq 2$			
Clerc et al. (2000) [5]	2.305(15)				
Janssen and Stenull (2004) [13]			$t/\nu - 1$		
Byshkin and Turkin (2005) [3]	2.315				
Li and Chou (2009) [10]	For site: 2.288 For bond: 2.302	For site: 2.013 For bond: 2.026			

numerical studies of the scaling behavior on 3D percolation lattices were published [3–10]. A computer “Percola” was even specially designed for this purpose [4,11,12]. The authors of these publications were mainly interested in the universal conductivity exponents t/ν and t , and the finite-size scaling technique (FS scaling) combined with the Monte Carlo (MC) method was generally used. However the corrections to scaling are discussed only in a few of these publications, and only for the finite-size scaling [3–5,7]. In addition, the largest system on which simulations were performed corresponds to a system of size $L = 324$ [3], whereas in this paper L is expanded up to 500.

In this paper we present accurate measurements of these exponents, and we explore the deviations from the power law behavior. The latter is done by an extensive study of corrections to scaling. The corrections to the scaling behavior are of special importance, when electrical conductivity in actual porous media or in mixtures of electrical conductors is studied, since in these situations the concentration p of conductive elements is generally not close to the threshold.

Unlike in the case of thermal transitions, the percolation transition is not characterized by a critical region defined from a kind of “Ginzburg criterion”. The conventional framework to describe deviations from scaling is the introduction of correctional exponents. These exponents are also believed to be universal [13,14]. The conductance is expressed as:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t (1 + C_p(p - p_c)^{\omega\nu}), \quad (4)$$

where ω is the leading correctional exponent and ν is a coherence length exponent [13].

When L is varied at $p = p_c$ the corrections are expected to exhibit a similar dependence with a different prefactor:

$$\sigma \propto L^{-t/\nu} (1 + C_L L^{-\omega}). \quad (5)$$

In several publications these corrections to scaling are discussed [3–5,7,13,15]. In Refs. [3,5] it is reported that the impact of corrections to scaling is smaller than the effect of statistical fluctuations. In Refs. [4,7] the FS scaling was performed on long bars instead of cubes: for instance Normand et al. used a maximum cross section of 15×15 with a corresponding length of 10^7 . This type of calculation is the equivalent of an average on many small cubes. In this situation, the corrections to scaling due to the special bar geometry are important [4,7] and could thus be measured. Using the same technique for cubes, the classical geometry for 3D percolation, the corrections to scaling were not observed [3,5]. In Ref. [13] the field theory analysis was used to establish the corrections to scaling. In this work the leading correctional exponent in three dimensions is $\omega = t/\nu - 1$. In Ref. [15] the following question is addressed: is the corrections to scaling of resistive, percolative and conductive susceptibilities equal to a correction to scaling for conductivity.

In Table 1 we summarize these results as well as the results for t/ν , t and ν exponents. The values of the ν exponents were obtained by independent methods. We add them to Table 1, because from our estimations of t/ν and t we determined ν as well.

In the present paper we used the MC method and performed both “FS scaling” and “ p scaling”, which means the variation of conductivity when the probability p is changed for a fixed lattice of linear size L . The “ p scaling” was performed on lattices of $250 \times 250 \times 250$ and $500 \times 500 \times 500$ sizes for both site and bond percolations, while “FS scaling” was performed with sizes varying from $L = 8$ to $L = 500$ both for site and bond percolations. The comparison between site and bond percolation exponents allows checking the universality.

2. Numerical method

Calculating the conductance of a network of resistors is equivalent to the resolution of a set of Kirchhoff’s equations. Solving a system of linear equations is a well known problem in numerical analysis. Two types of existing numerical algorithms can be distinguished [23]: iterative solvers and direct solvers (node elimination algorithms). Except for Batrouni et al. [9], to the best of our knowledge all the authors used direct solvers for percolation networks and according to [23], the

comparison of efficiency favors direct solvers, at least near the percolation threshold. A direct solver was also used in the present work.

A direct solver method is equivalent to a Gaussian elimination performed by a computer. It was remarked that the required number of operations depends mainly on the ordering in the Gaussian elimination, while finding an optimal ordering is a well known problem in applied mathematics.

For example the transfer matrix method [7] used extensively to calculate the 3D conductivity exponent is a special ordering technique called a “band-matrix” in applied mathematics [24]. This method needs a number of operations $O(L^7)$ in the case where the calculations are performed on a cube of $L \times L \times L$ size. The recent improvement of this algorithm by Byshkin et al. [3] gives a slightly better speed $O(L^{6.46})$.

However, different algorithms for finding an elimination ordering were introduced [25,26], leading to a better calculation speed. They are called Nested Dissection (ND) algorithms.

The various types of such algorithms are built on the following ideas:

- The undirected graph representing the matrix to be inverted is constructed. In such a graph each vertex corresponds to a line of matrix to invert. In the case of a resistor network the graph is geometrically equivalent to the network by itself.
- The graph is decomposed recursively into domains by separators, which are small sets of vertices. Removal of the separators results in new graphs on which Gaussian elimination may be performed independently.
- The lines of the matrix which correspond to the domain's vertices are ordered to be eliminated before those corresponding to the separators.

More detailed information may be found in Refs. [24,25].

One cannot argue that ND finds the best ordering for each realization of a network because finding the best ordering is, in general, an NP-hard problem [27]. However ND algorithms should be particularly efficient on graphs with a link-blob structure, which is the case of a percolation network near its threshold [28]. In our calculations the first step was the extraction of the backbone. We used the well known Trojan's algorithm [29]. The speed depends linearly on the network size $O(L^3)$. After the network is reduced to its backbone the number of elements scales as $N_b \propto L^{1.85}$ [10]. In the next step a ND algorithm from a free software library was applied [30]. As Trojan's algorithm it also scales linearly with a graph size, applied to the backbone: $O(L^{1.85})$. After reordering performed by a ND algorithm, Gaussian elimination was performed. We measured its speed on a backbone: it scales as $O(N_b^{1.9} = L^{3.52})$, where N is a matrix size. As expected, this part has a low asymptotic speed.

Even for $L = 500$, the time required to calculate the backbone is 58 times larger than the time to reorder elements in the matrix and resolve the linear system of equations. Therefore, in practice provided that $L < 500$, the speed of our program scales as $O(L^3)$. Due to this excellent speed we could use a computer with an ordinary processor of 2.3 GHz. The limitations for our algorithm are only related to the memory: unlike the transfer matrix algorithm, the entire network should be stored in a RAM memory. Therefore we used a computer with a RAM memory of 15.7 GB and the biggest size that could be studied was $L = 500$ for $\Delta p = (p - p_c)/(1 - p_c) = [0, 0.03]$.

In order to compare the speed of this algorithm with that of the transfer matrix algorithm, we recalculate the speed of the latter on a percolation backbone. Due to the fact that the size of the transfer matrix is determined by the structure of the network and not by the number of its elements, the size of the transfer matrix would not change. Therefore, the algorithm speed should scale as $O(L^{4+1.85})$. The number of operations is thus significantly reduced when the transfer matrix algorithm is applied to the backbone but the process is still much slower than the $O(L^{3.52})$ for Gaussian elimination on the backbone reordered by a ND algorithm.

Here is the summary of algorithms and their references which were used in this work:

- (i) Trojan algorithm extracts the backbone [29]
- (ii) Nested Dissection algorithm reorders the matrix for Gaussian elimination [30]
- (iii) Gaussian elimination is performed by a freeware “taucs” code [<http://www.tau.ac.il/~stoledo/taucs/>].

3. Results

We first present the results obtained by performing finite-size scaling at $p = p_c$. Percolation on a cubic lattice was studied by using a slightly different geometry for site and bond percolation related to the boundary conditions on the electrodes, which is commonly accepted [7].

For site percolation we applied:

$$L_x = L_y = L_z.$$

For bond percolation we applied:

$$L_x = L_y = L_z - 1.$$

The following values for the percolation thresholds were used:

$$p_{c_bond} = 0.2488126(5) \quad [18],$$

$$p_{c_site} = 0.3116081(13) \quad [14].$$

Table 2

Average conductance for the bond percolation at $p = 0.2488126$ as a function of lattice size L . N is the total number of realizations which simulated. N_c is the number of realizations which conducted. The subscripts a, g, and h refer to arithmetic, geometric and harmonic means.

L	N	N_c	$\langle G \rangle_a$	$\langle G \rangle_g$	$\langle G \rangle_h$
8	2 000 000	602 096	0.01186312 (0.00001318)	0.01093790 (0.00001085)	0.01016641 (0.00000965)
16	1 000 000	295 025	0.00245489 (0.00000392)	0.00226134 (0.00000322)	0.00210023 (0.00000286)
20	1 000 000	293 582	0.00147394 (0.00000235)	0.00135806 (0.00000194)	0.00126152 (0.00000172)
30	1 000 000	289 771	0.00058724 (0.00000095)	0.00054087 (0.00000078)	0.00050232 (0.00000069)
40	1 000 000	288 940	0.00030490 (0.00000049)	0.00028077 (0.00000041)	0.00026069 (0.00000036)
60	1 000 000	287 559	0.00012070 (0.00000020)	0.00011115 (0.00000016)	0.00010320 (0.00000014)
100	1 000 000	285 630	0.00003760 (0.00000006)	0.00003464 (0.00000005)	0.00003216 (0.00000004)
140	300 000	85 090	0.00001746 (0.00000005)	0.00001608 (0.00000004)	0.00001493 (0.00000004)
200	100 000	28 626	0.00000772 (0.00000004)	0.00000710 (0.00000003)	0.00000659 (0.00000003)
250	50 000	14 086	0.00000463 (0.00000003)	0.00000426 (0.00000003)	0.00000396 (0.00000002)
500	10 000	2 870	0.00000095 (0.00000002)	0.00000088 (0.00000001)	0.00000081 (0.00000001)

Table 3

Average conductance for the site percolation at $p = 0.3116081$ as a function of lattice size L . N is the total number of realizations which simulated. N_c is the number of realizations which conducted. The subscripts a, g, and h refer to arithmetic, geometric and harmonic means.

L	N	N_c	$\langle G \rangle_a$	$\langle G \rangle_g$	$\langle G \rangle_h$
8	2 000 000	616 053	0.01729690 (0.00001652)	0.01601428 (0.00001354)	0.01495802 (0.00001190)
16	1 000 000	296 673	0.00360213 (0.00000531)	0.00332791 (0.00000436)	0.00310027 (0.00000386)
20	1 000 000	293 204	0.00217429 (0.00000326)	0.00200812 (0.00000269)	0.00186990 (0.00000238)
30	1 000 000	290 328	0.00086387 (0.00000133)	0.00079761 (0.00000109)	0.00074240 (0.00000097)
40	1 000 000	288 446	0.00044912 (0.00000070)	0.00041437 (0.00000058)	0.00038543 (0.00000051)
60	1 000 000	286 221	0.00017879 (0.00000028)	0.00016477 (0.00000023)	0.00015311 (0.00000021)
80	1 000 000	286 750	0.00009260 (0.00000015)	0.00008537 (0.00000012)	0.00007935 (0.00000011)
140	300 000	85 523	0.00002586 (0.00000006)	0.00002383 (0.00000005)	0.00002213 (0.00000004)
200	100 000	28 588	0.00001148 (0.00000006)	0.00001058 (0.00000005)	0.00000982 (0.00000004)
250	50 000	14 312	0.00000688 (0.00000005)	0.00000634 (0.00000004)	0.00000589 (0.00000004)
500	10 000	2 863	0.00000140 (0.00000002)	0.00000129 (0.00000002)	0.00000120 (0.00000002)

Our results and statistics are summarized in Tables 2 and 3. In our first approach, we did not use the data for $L < 40$ to calculate the exponent t/ν : at $L < 40$ small deviations from scaling due to corrections were observed. As in Ref. [6], we have calculated harmonic, geometric and arithmetic averages leading to:

$$\frac{t}{\nu} = 2.282(4).$$

Even if a slight departure from the scaling, Eq. (3), was observed for both site and bond percolations, it was not possible to extract a value for the correction exponent ω from these FS results: as observed in previous works [3,5] the overall effect of these corrections is very small (less than 1%).

In order to more accurately measure these corrections to scaling, we performed the “ p scaling” calculations. The idea here is to use a region of p where (i) it is possible to observe the leading corrections to scaling $\Delta p = (p - p_c)/(1 - p_c) \approx [0.01, 0.1]$, and (ii) L is large enough to enable the use of Eq. (4). On the other hand using a large value of L decreases the range of p accessible for our algorithm, due to the increasing complexity of calculations. We thus studied the “ p scaling” (Eq. (4)) on different Δp ranges for two values of L : $L = 500$ and $L = 250$. We used the fitting procedure described below to determine the values of both the conductivity exponent t and the correction exponent ω for these networks.

In this situation of “ p scaling”, one expects a crossover when $\xi \propto (p - p_c)^{-\nu} \propto L$. When $(p - p_c)$ is small compared to $L^{-1/\nu}$, finite-size effects are large, and Eq. (4) is no longer valid. In order to take into account these finite-size effects at first order, we tentatively introduced an effective threshold $p_c^*(L)$. Such an effective threshold was observed and measured in numerous publications, with scaling expected as $L^{-1/\nu}$ [31]. One thus assumes that the choice of a value of $p_c^*(500)$ determines that of $p_c^*(250)$. In Fig. 1 $\sigma(p)/(p - p_c^*(500)_i)^2$ is presented for various values of $p_c^*(500)_i$ in the case of site (a) and bond (b) percolations. The conductivity exponent t is assumed to be close to 2 but not necessarily equal to 2: the slope of $\sigma(p)/(p - p_c^*(500)_i)^2$ for the small values of p in Fig. 1 illustrates the deviations from $t = 2$.

- Second-order finite-size corrections show up for $\Delta p^* < 10^{-3}$, as one observes an abrupt increase of $\sigma(p)/(p - p_c^*(500)_i)^2$ for all the $p_c^*(500)_i$ and for p_c^{inf} . The fit was thus performed for $\Delta p^* > 10^{-3}$. The best fit procedure based on Eq. (4) was performed for every tentative value of $p_c^*(L)_i$: an initial value t^{ini} for the exponent t is chosen in the range: 1.95–2.05.
- $\sigma(p, L = 250)$ was fitted with Eq. (4) using t^{ini} . This led to values for ω and C_p .
- $\sigma(p, L = 500)$ was fitted with Eq. (4) using the fixed values of ω and C_p obtained in the preceding step. This led to a new exponent t_{500} , which was compared with the initial value of t^{ini} .
- The fit is acceptable if $(t_{500} - t^{\text{ini}})$ is smaller than the statistical error of the fit. (For each effective threshold $p_c^*(L)_i$ only a small range of t^{ini} exists where this condition is fulfilled.)

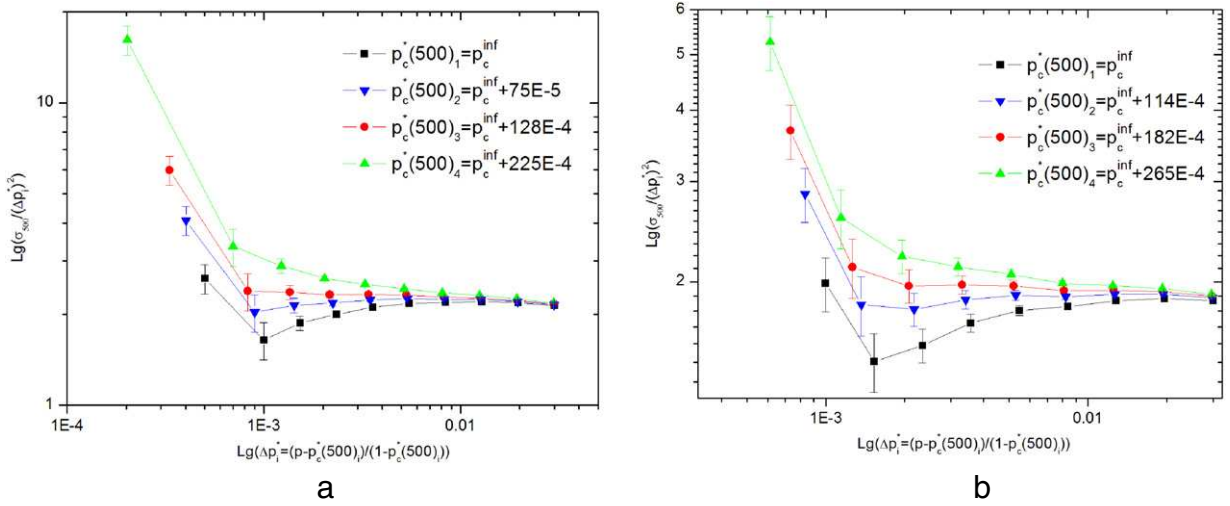


Fig. 1. Dependence of normalized conductivity σ on Δp at linear size $L = 500$ for different effective thresholds $p_c^*(500)_i$. (a) For bond percolation: $p_c^*(500)_1 = p_c^{\text{inf}}$ is represented by ■, $p_c^*(500)_2 = p_c^{\text{inf}} + 0.000075$ by ▼, $p_c^*(500)_3 = p_c^{\text{inf}} + 0.000128$ by ●, $p_c^*(500)_4 = p_c^{\text{inf}} + 0.000225$ by ▲. (b) For site percolation: $p_c^*(500)_1 = p_c^{\text{inf}}$ is represented by ■, $p_c^*(500)_2 = p_c^{\text{inf}} + 0.000114$ by ▼, $p_c^*(500)_3 = p_c^{\text{inf}} + 0.000182$ by ●, $p_c^*(500)_4 = p_c^{\text{inf}} + 0.000265$ by ▲.

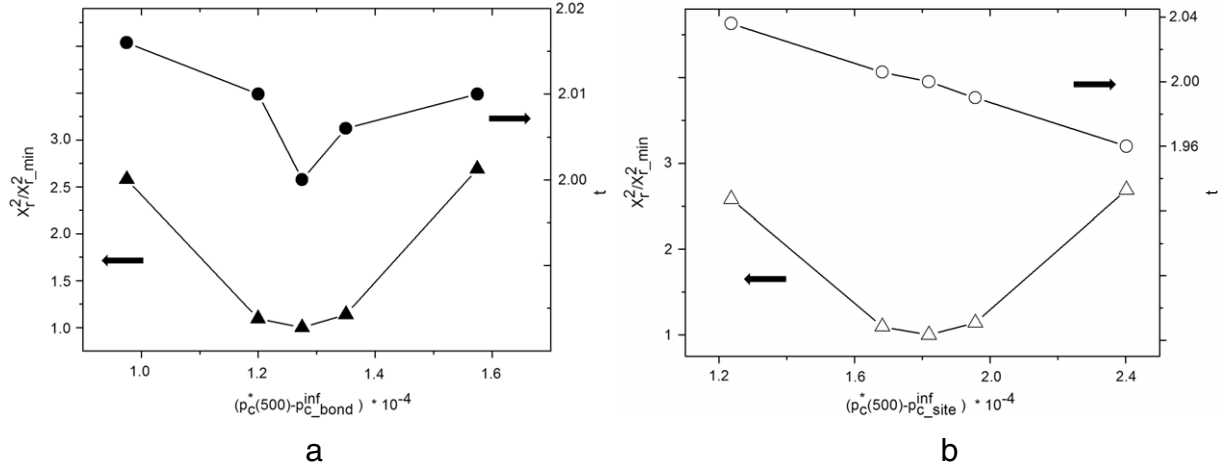


Fig. 2. Dependence of normalized reduced Chi-square and t exponent values on different $p_c^*(L)_i$. (a) For bond percolation the normalized reduced Chi-square is represented by ▲ and t is represented by ●. (b) For sites percolation the normalized reduced Chi-square is represented by Δ and t is represented by ○.

- The reduced Chi-square value of the variance–covariance matrix issued from the fit was compared to the values obtained for different t^{ini} . For each value of $p_c^*(L)_i$, the value of t^{ini} which leads to the minimum reduced Chi-square value was chosen.

In Fig. 2 the value of t and the corresponding normalized reduced Chi-square are plotted as functions of the effective thresholds $p_c^*(L)$.

The best fits are obtained for:

$$\begin{aligned} p_{c_{\text{bond}}}^*(500) &= 0.24894(1), \\ p_{c_{\text{site}}}^*(500) &= 0.311790(14), \\ p_{c_{\text{bond}}}^*(250) &= 0.24909(2), \\ p_{c_{\text{site}}}^*(250) &= 0.31201(3). \end{aligned}$$

The shifts of $p_c^*(500)$ from $p_c(\infty)$ are $1.28 \cdot 10^{-4}$ and $1.82 \cdot 10^{-4}$ for the bond and for the site percolation, respectively. The corresponding exponents were obtained:

$$\begin{aligned} t_{\text{bond}} &= 2.00(1), & \omega\nu_{\text{bond}} &= 0.83(10), \\ t_{\text{site}} &= 2.00(1), & \omega\nu_{\text{site}} &= 1.0(1). \end{aligned}$$

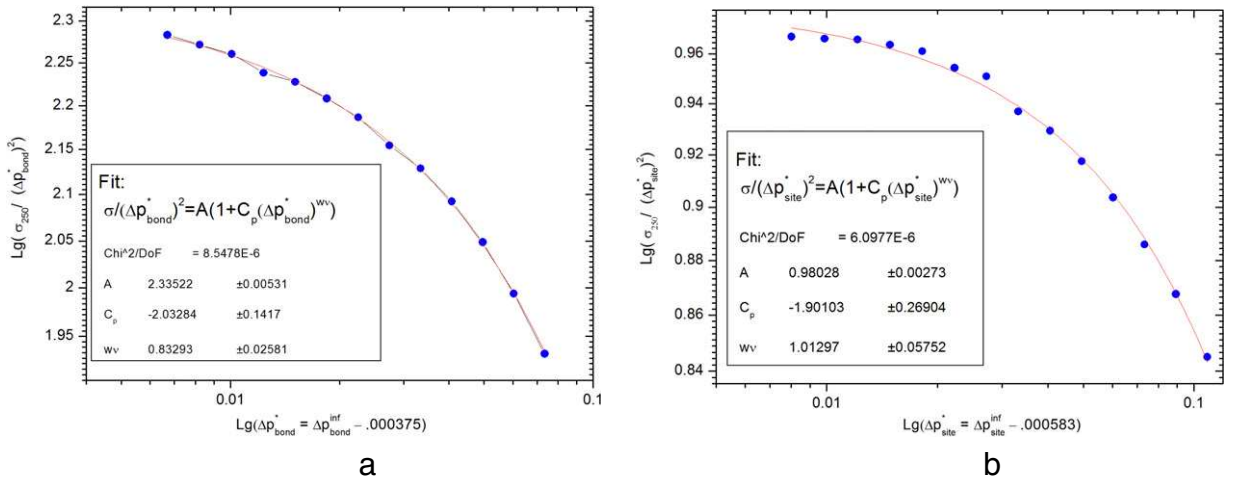


Fig. 3. Dependence of normalized conductivity σ on $\Delta p^* = (p - p_c^*(250))/(1 - p_c^*(250))$ at linear size $L = 250$ fitted with Eq. (4). (a) For bond percolation $p_{c_{\text{bond}}}^*(250) = 0.24909$ is used to calculate Δp^* . (b) For site percolation $p_{c_{\text{site}}}^*(250) = 0.31201$ is used to calculate Δp^* .

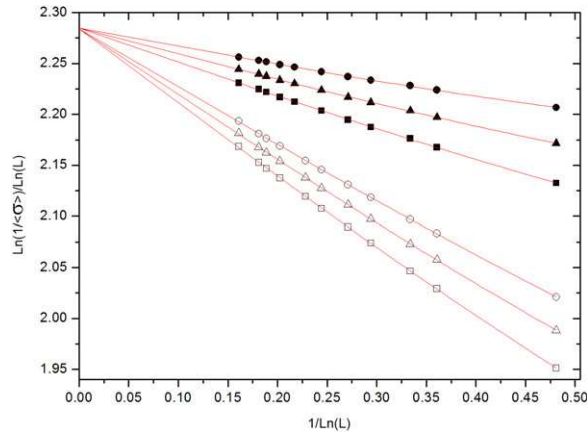


Fig. 4. Dependence of mean conductance $\langle \sigma \rangle$ on lattice size L at $p = 0.2488126$ for bond percolation and at $p = 0.3116081$ for site percolation. For bond percolation arithmetic mean is represented by ■, geometric mean by ▲, harmonic mean by ●. For site percolation arithmetic mean is represented by □, geometric mean by △, harmonic mean by ○. The data is fitted with Eq. (5). The value of the correctional exponent is fixed: $\omega = 1$.

Results for $L = 250$ are presented in Fig. 3.

We estimate $t = 2.00(1)$ and $\omega\nu = 0.9(2)$.

A value of $\omega = 1.0(2)$ was obtained using $\nu = 0.876$. This result for the correctional exponent ω was used to model the finite-size scaling data by Eq. (5) (Fig. 4) for the whole range of sizes up to $L = 500$. The corresponding values of t/ν were obtained for bond and site finite-size scaling data:

$$\left(\frac{t}{\nu}\right)_{\text{bond}} = 2.284(2),$$

$$\left(\frac{t}{\nu}\right)_{\text{site}} = 2.282(2).$$

By combining the two we obtain:

$$\frac{t}{\nu} = 2.283(3).$$

This result confirms the universality of scaling corrections. We take this value as our estimate for t/ν . This result for t/ν and our estimation of t leads to $\nu = 0.876(6)$, which is in excellent agreement with the most accurate published values [14,18].

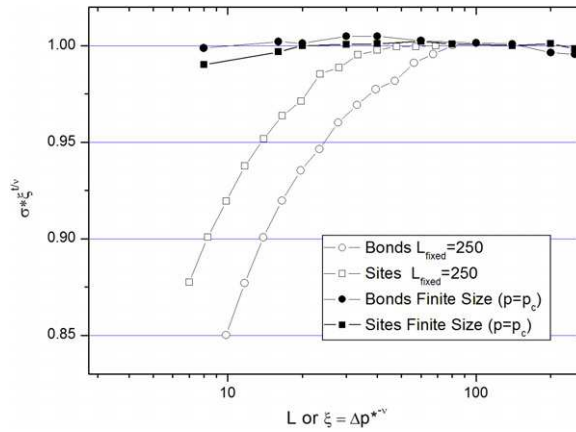


Fig. 5. Dependence of scaling corrections on coherence length ξ , where $\xi = L$ for finite-size scaling and $\xi = (\Delta p^*)^{-\nu}$ for “ p ” scaling. Corrections for bond percolation at $p = p_c$ are represented by $\bullet$, and corrections for site percolation at $p = p_c$ are represented by $\blacksquare$. Corrections for bond percolation at $L = 250$ are represented by $\circ$ and $p_{c_bond}^*(250) = 0.24909$ is used to calculate Δp^* . Corrections for site percolation at $L = 250$ are represented by $\square$ and $p_{c_site}^*(250) = 0.31201$ is used to calculate Δp^* .

4. Discussion

In order to take into account finite-size effects at first order we introduced an effective size dependent threshold $p_c^*(L)$. As proposed by Stauffer et al. [31] we may take the average probability of a sample of linear size L to percolate in the chosen direction as an effective threshold. In order to estimate the order of magnitude of this effective threshold $\langle p_c^*(L) \rangle$ we calculated the wrapping probabilities $R_z(p, L)$ as a function of p close to p_c^{inf} for various values of L . R_z is the probability that a particular network realization contains a cluster which connects two opposite boundaries of the lattice in the z direction. The value of $\langle p_c^*(L) \rangle$ is obtained as:

$$\langle p_c^*(L) \rangle = \int_0^1 dp (p \partial R_z / \partial p). \quad (6)$$

Assuming that $\frac{\partial R_z}{\partial p}$, which is the percolation threshold distribution, is a nearly symmetric function of $p - p_c$, it is possible to obtain an order of magnitude of $\langle p_c^*(L) \rangle$ by the value of p for which $R_z = 1/2$. However it is well known that is $\frac{\partial R_z}{\partial p}$ most probably asymmetric. This is an established fact in 2D [32]. Assuming that R_z is symmetric gives a useful order of magnitude of $\langle p_c^*(L) \rangle$.

This leads to: $\langle p_{c_bond}^*(500) \rangle - \langle p_{c_bond}^{\text{inf}} \rangle \approx 0.00017(1)$ for the bond percolation and $\langle p_{c_site}^*(500) \rangle - \langle p_{c_site}^{\text{inf}} \rangle \approx 0.00028(2)$ for the site percolation. These values are consistent with the shifts obtained by the fits. The difference with these last values, lesser by around 30%, may be easily explained by the asymmetry of $\frac{\partial R_z}{\partial p}$.

5. Conclusion

By using an efficient algorithm and a computer with a RAM memory of 15.7 Gb and a processor of 2.3 GHz, we were able to calculate the percolation transition of conductance in simple cubic networks with linear dimensions up to $L = 500$, using statistics up to 10^6 for each point.

We obtained $t/\nu = 2.283(3)$ with the commonly used finite-size scaling approach. This value is in excellent agreement, but more accurate, than that of Gingold et al. [6], who used three different averages, of Normand et al. [4], who worked on site and bond percolations with the use of scaling corrections, and of Batrouni et al. [9].

The second result of this paper is the study of corrections to scaling using the variation of p for two fixed linear sizes $L = 250$ and $L = 500$. Using the size dependent effective threshold $p_c(L)$, we obtained the conductivity exponent $t = 2.00(1)$ and a first-order correction to scaling exponent $\omega = 1.0(2)$. The value of the conductivity exponent is consistent with Golden's [22] conjecture $t < 2$. Combining our results for t and t/ν we estimate $\nu = 0.876(6)$, in excellent agreement with a value proposed by Ballesteros et al. [14]. The wrapping probabilities allowed us to calculate an order of magnitude of $p_c^*(L)$ that is in agreement with the value determined from fitting the conductance.

Finally, in Fig. 5 we plotted the results of both “ p ” and finite-size scaling corrections for $L = 250$ with values of the effective thresholds determined in this work. We use $\xi \propto [(p - p_c^*(250))/(1 - p_c^*(250))]^{-\nu}$ for the abscissa to show the results of corrections to “ p ” scaling and $\xi = L$ to show the results of corrections to finite-size scaling. This figure shows the deviations from power law behavior for both types of scaling. The difference between them is remarkable. This work shows that the use of “ p ” scaling in applications such as conductivity mixtures or porous media should be done with careful analysis of scaling corrections.

Acknowledgements

The authors are especially grateful to Professor M.A. Maggs for providing them a linear system solver and for useful discussions, as well as to Professor M. S. Byshkin for the help in writing a Trojan's algorithm. We thank Professors D. Stauffer, F. Krzakala, J.-M. Luck, J. Vannimenus, Dr. B. Montaron and the referees for useful comments and suggestions. This work has been supported by Schlumberger (Dubai).

References

- [1] B.J. Last, D.J. Thouless, Percolation theory and electrical conductivity, *Phys. Rev. Lett.* 27 (25) (1971) 1719.
- [2] P.W. Kasteleyn, C.M. Fortuin, Phase transitions in lattice systems with random local properties, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. S* 26 (1969) 11–14.
- [3] M.S. Byshkin, A.A. Turkin, A new method for the calculation of the conductivity of inhomogeneous systems, *J. Phys. A Math. Gen.* 38 (23) (2005) 5057–5067.
- [4] J.-M. Normand, H.J. Herrmann, Precise determination of the conductivity exponent of 3D percolation using Percola, *Internat. J. Modern Phys. C* 6 (6) (1995) 813–817.
- [5] J.P. Clerc, V.A. Podolskiy, A.K. Sarychev, Precise determination of the conductivity exponent of 3D percolation using exact numerical renormalization, *Eur. Phys. J. B.* 15 (3) (2000) 507–516.
- [6] D.B. Gingold, C.J. Lobb, Percolative conduction in three dimensions, *Phys. Rev. B* 42 (13) (1990) 8220–8224.
- [7] B. Derrida, D. Stauffer, H.J. Herrmann, J. Vannimenus, Transfer matrix calculation of conductivity in three-dimensional random resistor networks at percolation threshold, *J. Physique Lett.* 44 (17) (1983) L701–L706.
- [8] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, *Rev. Modern Phys.* 45 (4) (1973) 574–588.
- [9] G.G. Batrouni, A. Hansen, B. Larson, Current distribution in the three-dimensional random resistor network at the percolation threshold, *Phys. Rev. E* 53 (3) (1996) 2292–2297.
- [10] C. Li, T.-W. Chou, Precise determination of backbone structure and conductivity of 3D percolation networks by the direct electrifying algorithm, *Internat. J. Modern Phys. C* 20 (3) (2009) 423–433.
- [11] F. Hayot, H.J. Herrmann, J.-M. Normand, P. Farthouat, M. Mur, A special purpose computer for the electrical conductivity of disordered media, *J. Comput. Phys.* 64 (2) (1986) 380–388.
- [12] J.-M. Normand, H.J. Herrmann, M. Hajjar, Precise calculation of the dynamical exponent of two-dimensional percolation, *J. Stat. Phys.* 52 (1–2) (1988) 441–446.
- [13] H.-K. Janssen, O. Stenull, Corrections to scaling in random resistor networks and diluted continuous spin models near the percolation threshold, *Phys. Rev. E* 69 (2) (2004) 026118.
- [14] H.G. Ballesteros, L.A. Fernández, V. Martín-Mayor, A.M. Sudupe, G. Parisi, J.J. Ruiz-Lorenzo, Scaling corrections: site percolation and Ising model in three dimensions, *J. Phys. A: Math. Gen.* 32 (1) (1999) 1–13.
- [15] J. Adler, Conductivity exponents from the analysis of series expansions for random resistor networks, *J. Phys. A: Math. Gen.* 18 (2) (1985) 307–314.
- [16] R. Fisch, A.B. Harris, Critical behavior of random resistor networks near the percolation threshold, *Phys. Rev. B* 18 (1) (1978) 416–420.
- [17] A.G. Dunn, J.W. Essam, J.M. Loveluck, Scaling theory for pair-connectedness in percolation models, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8 (6) (1975) 743–750.
- [18] C.D. Lorenz, R.M. Ziff, Precise determination of the bond percolation thresholds and finite-size scaling corrections for the sc, fcc, and bcc lattices, *Phys. Rev. E* 57 (1) (1998) 230–236.
- [19] Y. Tomita, Y. Okabe, Probability-changing cluster algorithm: Study of three-dimensional Ising model and percolation problem, *J. Phys. Soc. Japan* 71 (6) (2002) 1570–1575.
- [20] P.H.L. Martins, J.A. Plascak, Percolation on two- and three-dimensional lattices, *Phys. Rev. E* 67 (4) (2003) 046119.
- [21] Y. Nishiyama, Transfer-matrix approach to three-dimensional bond percolation: An application of Novotny's formalism, *Phys. Rev. E* 73 (1) (2006) 016114.
- [22] K.M. Golden, Convexity and exponent inequalities for conduction near percolation, *Phys. Rev. Lett.* 65 (24) (1990) 2923–2926.
- [23] H.A. Knudsen, S. Fazelak, Robust algorithm for random resistor networks using hierarchical domain structure, *J. Comput. Phys.* 211 (2) (2006) 700–718.
- [24] M.S. Khaira, G.L. Miller, T.J. Sheffler, A survey and comparison of various nested dissection algorithms, 1992, CMU-CS-92-106R.
- [25] R.J. Lipton, D.J. Rose, R.E. Tarjan, Generalized Nested Dissection, *SIAM J. Numer. Anal.* 16 (2) (1979) 346–358.
- [26] A. George, Nested dissection of a regular finite element mesh, *SIAM J. Numer. Anal.* 10 (2) (1973) 345–363.
- [27] M.R. Garey, D.S. Johnson, *Computers and Intractability*, Freeman, New York, 1979.
- [28] P.G. de Gennes, Unifying concept of percolation, *La Recherche* 7 (72) (1976) 919–927.
- [29] T.H. Cormen, C.E. Leiserson, R.L. Rivest, C. Stein, *Introduction to Algorithms*, second ed., MIT Press and McGraw-Hill, 2001, pp. 540–549.
- [30] G. Karypis, V. Kumar, Multilevel Algorithms for Multi-Constraint Graph Partitioning, Technical Report: 98–019 Available on the WWW at URL: <http://www.cs.umn.edu/~metis>. 1998.
- [31] D. Stauffer, J. Adler, A. Aharony, Universality at the three-dimensional percolation threshold, *J. Phys. A: Math. Gen.* 27 (13) (1994) L475–L480.
- [32] P.M.C. de Oliveira, R.A. Nobrega, D. Stauffer, Are the tails of percolation thresholds Gaussians? *J. Phys. A: Math. Gen.* 37 (12) (2004) 3743–3748.

3.3 Réflexion sur la loi d'Archie appliquée aux réseaux de conductances

Les résultats de la section précédente montrent que la conductivité $\sigma(p)$ des réseaux de conductances aléatoires ne suivent la loi de puissance que dans une zone limitée près de p_c . Il s'en suit que la supposition d'Erwing dans l'Eq. 3.2 que l'exposant n de la conductivité reste égal à celui de la percolation n'est pas fondé théoriquement. Toutefois il est intéressant d'analyser pourquoi une telle équation, qui est fautive du point de vue de son sens physique, modélise pourtant bien la conductivité dans un système hétérogène aléatoire. Nous entreprenons une telle analyse pour les réseaux de conductances aléatoires dans la section suivante.

3.3.1 Analogie de la loi d'Archie appliqué aux réseaux réguliers de conductances.

Afin de formuler l'analogie de la loi d'Archie pour les réseaux nous reprenons l'expression formulée par Zhou [81]:

$$\sigma(p) = \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^{t_{\text{effectif}}}, \quad (3.3)$$

où t_{effectif} est trouvé empiriquement pour chaque réseau.

Cette expression tient compte des conditions aux limites: $\sigma(p_c) = 0$ et $\sigma(1) = 1$. Elle est également proche de l'Eq. 3.2 – la formulation alternative de la loi d'Archie donnée par Erwing [29].

Considération théorique sur la variabilité de t_{effectif} dans les réseaux réguliers de conductances.

Afin d'établir la gamme dans laquelle t_{effectif} est susceptible de varier, nous introduisons $t_{\text{effectif}}(p)$ [82]:

$$t_{\text{effectif}}(p) = \frac{\partial \ln \sigma(p)}{\partial \ln(p - p_c)} \quad (3.4)$$

Cette valeur de $t_{\text{effectif}}(p)$ peut être comparée à la valeur de t_{effectif} de l'Eq. 3.3 qui est à son tour déterminée à partir d'un fit de données expérimentales. Grâce à la théorie de la percolation nous disposons de données sur le comportement de $\sigma(p)$ près de p_c et grâce aux EMTs nous connaissons $\sigma(p)$ près de 1.

Ainsi à p_c : $\sigma(p) = a(p - p_c)^2$, et nous trouvons donc :

$$t_{\text{effectif}}(p = p_c) = \left. \frac{\partial \ln(a(p - p_c)^2)}{\partial \ln(p - p_c)} \right|_{p=p_c} = 2. \quad (3.5)$$

Grâce aux théories EMT pour la percolation de liens nous trouvons (Kirkpatrick, Percolation and Conduction, 1973):

$$t_{\text{effectif}}(p = 1) = \left. \frac{\partial \ln\left(1 - \frac{1-p}{1-2/z}\right)}{\partial \ln(p - p_c)} \right|_{p=1} = \left. \frac{p - p_c}{p - 2/z} \right|_{p=1} \approx 1. \quad (3.6)$$

où z est le nombre de coordinations d'un réseau. En effet, le seuil pour des réseaux de liens $p_c \approx 2/z$ [77]. Pour la percolation de sites, la valeur de t_{effectif} est différente. L'approche d'Izumov [75] permet à Kirkpatrick [42] d'établir l'équation suivante :

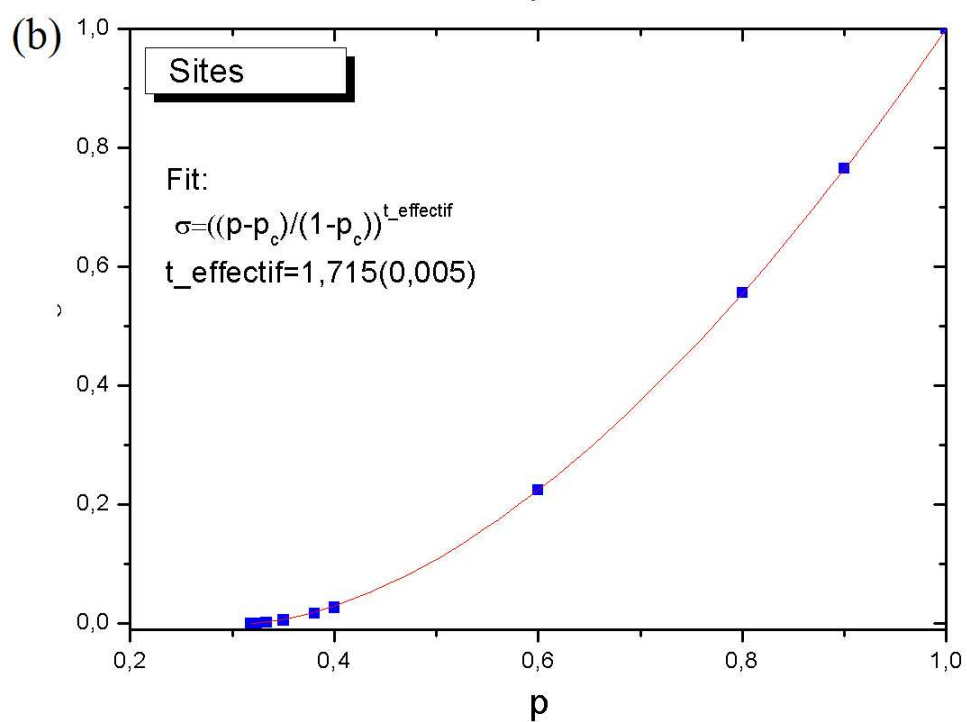
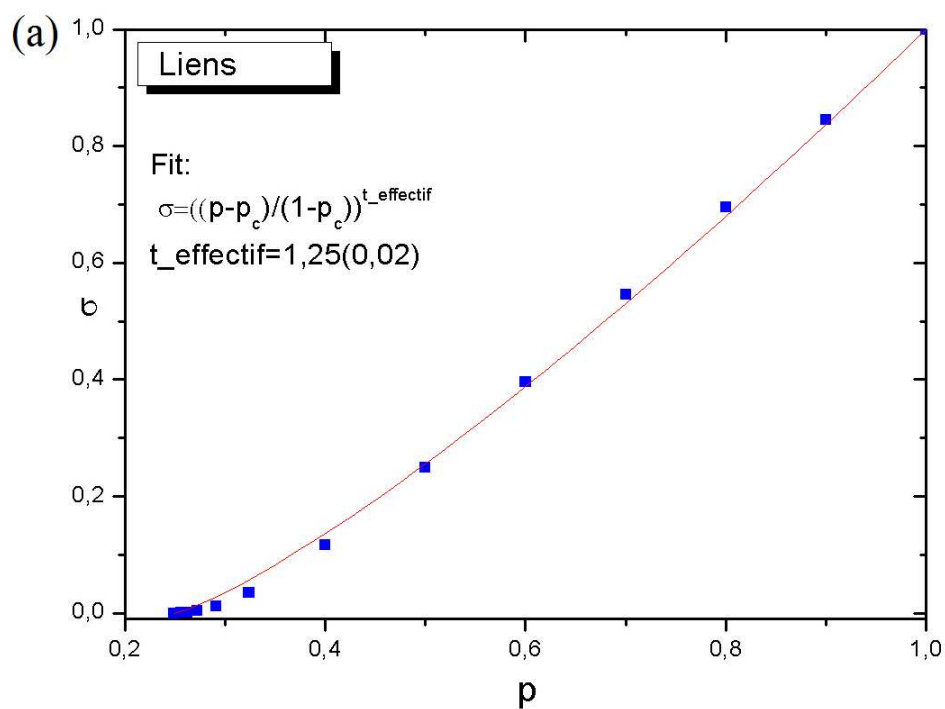
$$t_{\text{effectif}}(p = 1) = \left. \frac{\partial \ln\left(1 - \frac{1-p^2}{1-2/z}\right)}{\partial \ln(p - p_c)} \right|_{p=1} = \left. \frac{2p^*(p - p_c)}{p^2 - 2/z} \right|_{p=1} \approx \frac{2}{1 + \sqrt{2/z}} \in [1, 1.7; 2]. \quad (3.7)$$

Ainsi nous constatons qu'aux deux extrémités, i.e. dans les voisinages de p_c et de 1, $t_{\text{effectif}}(p)$ est confiné dans $[1, 2]$. Ceci suggère fortement que le fit des résultats expérimentaux avec l'extension de loi d'Archie (l'Eq. 3.3) et donc $t_{\text{effectif}} = \text{const}$ sera de très bonne qualité et que $t_{\text{effectif}} \in [1; 2]$.

Dans la section suivante nous allons appliquer l'Equation 3.3 aux quelques réseaux dont on connaît les conductivités.

Application de l'analogie de loi d'Archie sur les réseaux cubique et d'octaèdre tronqué

Nous avons appliqué l'Eq. 3.3 aux résultats de simulation numérique sur des réseaux cubique de sites et de liens (voir la Fig. 3.1 ci-dessous) et sur le réseau d'octaèdre tronqué (voir la Fig. 3.2). Les données pour les réseaux cubiques de 200x200x200 sont obtenus avec la méthode exposée dans la section 3.2. Les données de simulation et du fit pour la percolation de site sur les réseaux d'octaèdre tronqué de 50x50x50 sont prises depuis le stage effectué au préalable de la thèse par J. Rouillard [83] sponsorisé également par Schlumberger avec Bernard Montaron comme directeur de stage.



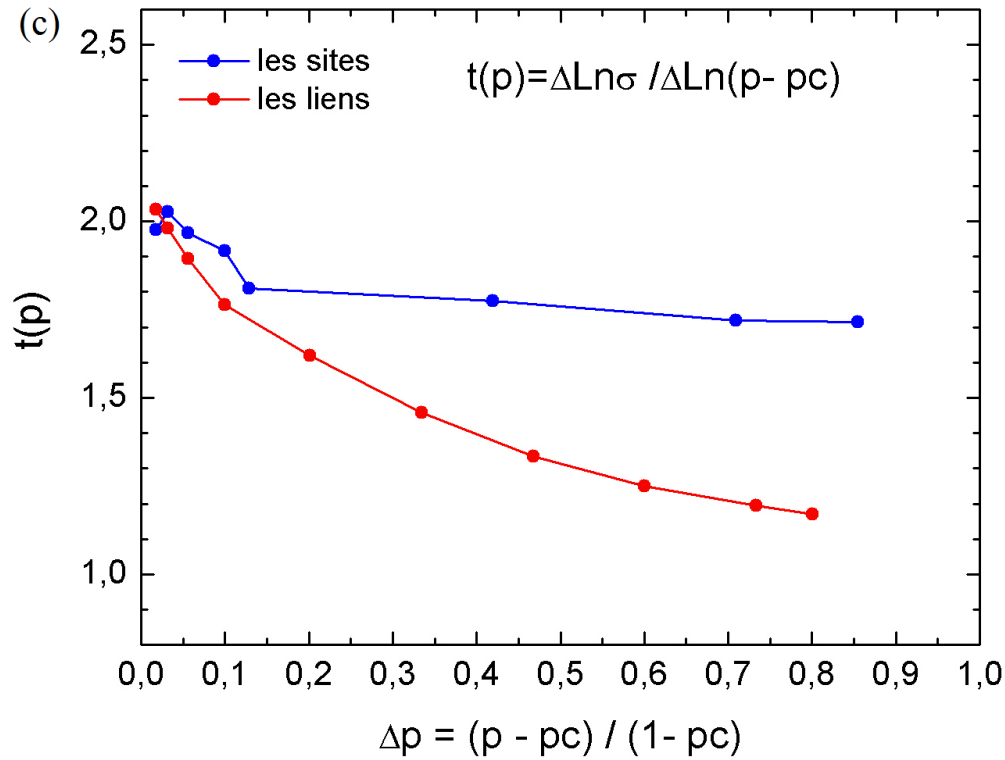


FIGURE 3.1 – Conductivité électrique d'un réseau cubique. La taille des réseaux est de 200x200x200. Les résultats de simulation numérique sont en bleu, fit avec l'équation 3.3 est en rouge. (a) percolation de liens. (b) percolation de sites. (c) variation de $t_{\text{effectif}}(p)$ pour les deux réseaux.

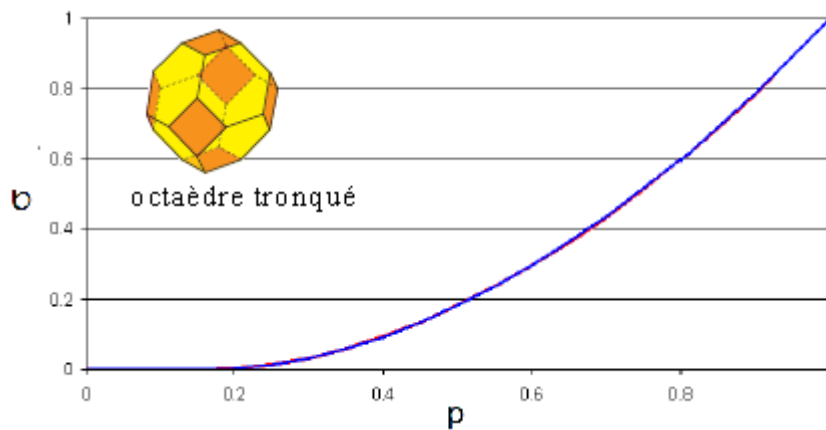


FIGURE 3.2 – Conductivité électrique d'un réseau de sites d'octaèdres tronqués selon [83]. Les résultats de simulation numérique sont en rouge et de fit sont en bleu. La qualité de fit est telle que l'on distingue à peine les résultats de la simulation numérique de l'Eq. 3.3.

En modélisant les conductivités de réseaux cubiques de site et de lien et le réseau de sites d'octaèdres tronqués avec l'Eq. 3.3 pour $p \in [p_c, 1]$ nous avons obtenu des valeurs de t_{effectif} suivantes:

Type de réseau:	t _ effectif
Site cubique	1,715±0,005
Lien cubique	1,25±0,02
Site octaèdre tronqué	1,886±0,024 [83]

Nous constatons que pour ces réseaux les fits avec l'équation 3.3 (loi d'Archie avec seuil pour les réseaux) conduisent à un excellent accord pour les deux réseaux de percolation de sites et un accord satisfaisant pour le réseau cubique de percolation de liens. Ce résultat est renforcé par la faible variation de $t(p)$ pour le réseau cubique de sites simulé entre $p = 0,1$ et $p=1$ (voir Fig. 3.1c) et des valeurs de $t(p)$ calculé avec les équations 3.5-3.7 aux deux extrémités :

- site cubique: $t_{\text{effectif}}(p = p_c) = 2$; $t_{\text{effectif}}(p = 1) = 2.06$, avec $p_c = 0.3116081$ [84]
- site octaèdre tronqué: $t_{\text{effectif}}(p = p_c) = 2$; $t_{\text{effectif}}(p = 1) = 1.94$, avec $p_c = 0.17$ [83]
- lien cubique: $t_{\text{effectif}}(p = p_c) = 2$; $t_{\text{effectif}}(p = 1) = 1.13$, avec $p_c = 0.2488126$ [68]

Conclusion et perspective sur le loi d'Archie appliquée aux réseaux de liens et de sites

Ici nous n'avons pas donné la preuve rigoureuse qu'il y aurait la même qualité de fit pour tous les types de réseaux mais nous avons montré que t_{effectif} est proche de deux à $p = p_c$ de façon universelle. Puis qu'il a des valeurs proche de un à $p = 1$ pour la percolation de liens et des valeurs proches de 2 pour la percolation de sites. Nous suggérons donc qu'en continuant ce développement il devrait être possible de prouver que la loi d'Archie modifiée par un seuil, s'applique aux réseaux réguliers. Il serait aussi intéressant d'effectuer ce développement pour les réseaux continus de conductances qui sont plus proches du cas des roches réelles. Nous notons également que le réseau d'octaèdres tronqués présente un seuil de percolation qui est bas: pour ces réseaux, l'utilisation de la loi d'Archie, dans sa forme originale avec un seuil zéro, pourrait se justifier. Cette valeur de seuil est due au nombre de coordination élevé. Cette condition topologique est également vérifiée dans les roches réelles.

3.4 Conclusion sur la partie théorique

Nous avons présenté des approches théoriques dans le but de discuter la signification physique de la loi d'Archie. Nous concluons qu'à ce jour ni les théories de milieu effectif ni la théorie de percolation ne permettent de conduire précisément à la loi d'Archie. Notre étude sur les réseaux réguliers suggère qu'en combinant ces deux théories, dans le cas où le seuil est proche de zéro, on peut justifier l'utilisation de la loi d'Archie. L'étape suivante pourrait consister à démontrer cela pour les réseaux de percolation continus avec des inclusions de différentes formes que l'on pourrait reproduire expérimentalement [43].

Dans cette partie théorique de la thèse, nous n'avons pas considéré les roches à comportement « non-Archie ». Parmi ces roches, le cas qui représente un intérêt majeur industriel est celui des roches à mouillabilité mixte. Ce cas peut être étudié sur le plan théorique et représente une perspective attirante du point de vue du développement des modèles.

La partie suivante de la thèse est consacrée à l'étude expérimentale qui comprend notamment :

- l'étude de la problématique du seuil pour le cas de système à comportement de « type Archie »,
- le comportement à basse saturation (un comportement « non-Archie »)
- ainsi que l'étude de quelques systèmes à mouillabilité mixte.

Chapitre 4

Dispositif expérimental

Nous étudions la conductivité électrique des micromodèles remplies de solutions d'eau salée (saumure). L'ensemble du montage expérimental est représenté sur la figure 4.1.

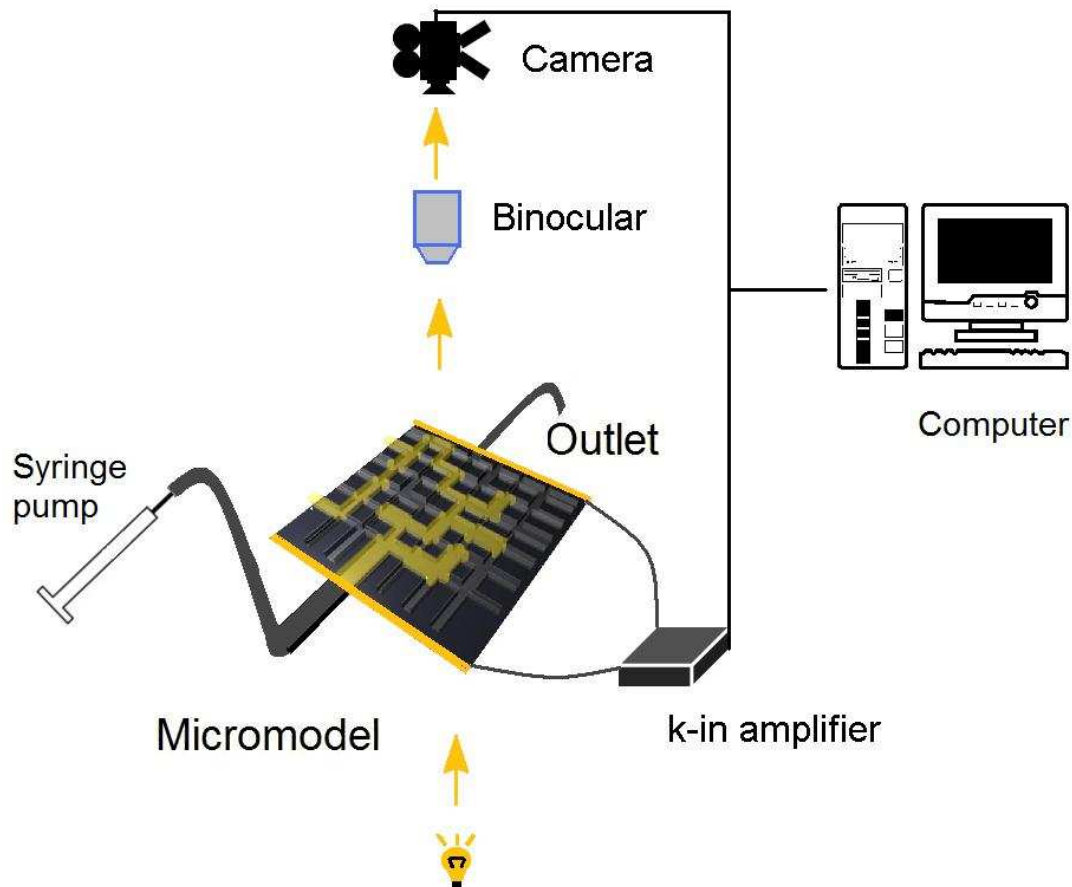


FIGURE 4.1 – Schéma du dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental se compose: du micromodèle, d'un appareil de mise en écoulement (pousse syringe Nemesys ou source de pression Fluigent), des appareils de mesure optique (binoculaire Leica et camera Pixel Link 1Megapixel noir&blanc) et de l'appareil de mesure de la conductivité électrique (détection synchrone EG&G 7260). Tous les appareils sont commandés depuis un ordinateur. La pousse syringe et la source de pression s'utilisent avec les logiciels commerciaux fournis avec les appareils. Un programme Labview a été écrit afin de pouvoir contrôler les appareils de mesures. Il permet notamment de prendre les images du microsystème et d'effectuer simultanément la mesure de la conductivité. Les microsystèmes utilisés dans cette thèse ainsi que les méthodes de leur fabrication sont décrits dans la section 4.1., les fluides utilisés et le protocole de leur mise en

écoulement sont décrits dans la section 4.2, la section 4.3 est consacrée aux mesures optiques et électriques.

4.1 Le système expérimental

Nous distinguons deux types de microsystèmes: les jonctions en T et les réseaux réguliers. Dans la section 4.1.1 les méthodes « classiques » de microfabrication sont présentées. La technique d'altération du mouillage a été développée dans le laboratoire par Marc Schneider et Hervé Willem et appliquée pour la première fois aux réseaux des microcanaux dans ce travail. Elle est donc décrite dans une section indépendante 4.1.2 et soutenu par l'article, qui se trouve dans l'annexe A [85]. Dans la section 4.1.3 les géométries et propriétés de mouillage des microsystèmes sont décrites,

4.1.1 Technologies classiques de microfabrication

A l'origine, les techniques de fabrication en microfluidiques se sont apparentées à la microélectronique avec des technologies de mise en œuvre nécessitant des investissements importants et réservées à des laboratoires bien équipés. Ces méthodes de fabrication sont qualifiées de "dures" et font références aux matériaux utilisés : le verre et le silicium. Les techniques de fabrication dites "douces", en référence à la mise en œuvre des élastomères ou des plastiques, ont permis à la microfluidique de s'étendre à des laboratoires ne bénéficiant pas nécessairement d'équipements de fabrication sophistiqués. Ces techniques reposent essentiellement sur des propriétés particulières de matériaux polymères. Dans cette thèse le PDMS⁴ (polydimethylsiloxane) a été utilisé pour la fabrication des systèmes microfluidiques.

Description brève du procédé

Les étapes de fabrication d'un système microfluidique en PDMS par la technologie de lithographie douce sont les suivantes (Fig. 4.2). Tout d'abord l'on dessine à échelle réelle le microsystème qui va être reproduit sur un masque transparent (Fig. 4.2a). Ensuite, on fabrique un moule où les canaux sont en relief sur un substrat en silicium (Fig. 4.2b). Le PDMS liquide est ensuite coulé, puis réticulé sur le moule. Finalement vient une étape de perçage des connectiques pour accéder aux canaux microfluidiques et de collage du microsystème sur un substrat de verre ou de PDMS pour fermer les canaux (Fig. 4.2c). Dans ce qui suit nous décrivons en détails chaque étape de la fabrication. Dans le cadre de ce travail un substrat particulier qui contient les électrodes a été utilisé nous y consacrerons donc une section spéciale.

⁴ Sylgard 184 Kit Silicone elastomer, Dow Corning

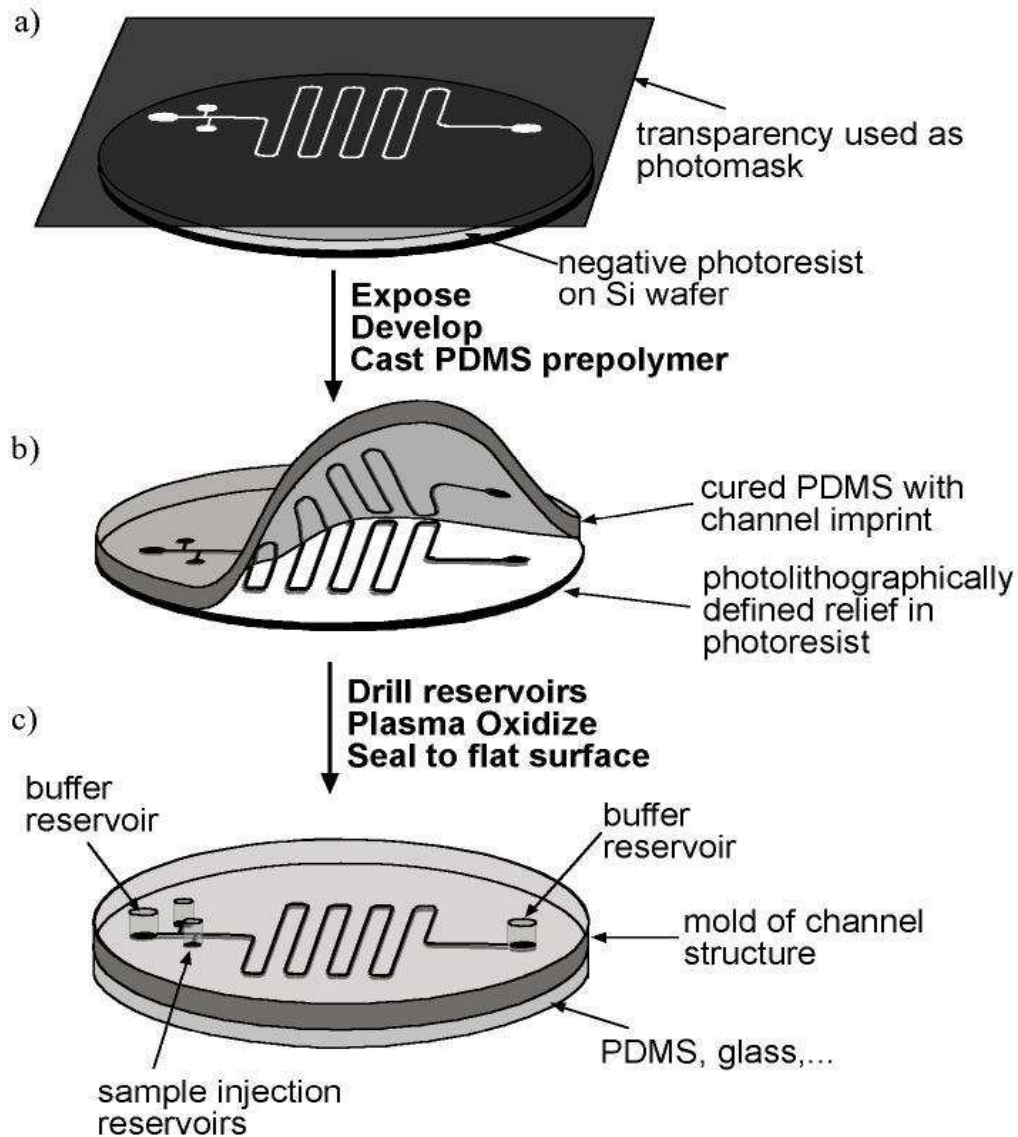


FIGURE 4.2 – Protocole classique de fabrication d'un circuit en PDMS [www.gmwgroup.harvard.edu]. (a) Le motif est obtenu par photoréticulation à travers un masque d'une résine déposée sur un wafer en silicium. (b) Le PDMS est versé et prend l'empreinte de ce moule lors de la cuisson. (c) Une fois les connectiques percées, un plasma à oxygène permet de coller la surface de PDMS à une autre surface de même nature.

La réalisation des masques

Tout d'abord, un dessin de microsystème à l'échelle des canaux a été réalisé. Pour concevoir les systèmes microfluidique des géométries simples (quelques canaux) nous avons utilisé le logiciel CleWin et pour les microsystèmes de type réseaux nous avons développé un programme en C. La dernière méthode a été appliquée pour dessiner des réseaux car ces derniers contiennent des milliers des canaux dont l'épaisseur est variable. Il est donc plus commode de les faire dessiner par un programme que manuellement un par un.

Une fois que le dessin de microsystème est réalisé, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour le retranscrire sur un masque opaque aux UV. La plus rapide (quelques heures de réalisation) et la moins coûteuse (~10€) est une impression à l'encre noire de ce dessin sur un film transparent à l'aide d'une imprimante à haute définition (>3600dpi, technique d'impression par "flashage"). Avec une telle résolution « un pixel » de l'imprimante a une taille de $7\mu m$. Cette valeur conditionne la résolution finale des canaux. En pratique il sera donc délicat de descendre à des largeurs de canaux inférieurs à $20\mu m$. Egalement les parois du microsystème final ne seront pas complètement perpendiculaires par rapport au substrat. Avec un masque en chrome, la définition est grandement améliorée et les parois sont pratiquement perpendiculaires mais les délais de fabrication (2-3 semaines) deviennent conséquents [86].

La fabrication des moules

Les moules sont réalisés par une photolithographie classique dans une salle blanche et sous éclairage inactinique. Une couche de résine photosensible est d'abord étalée sur un wafer en verre ou en silicium. Nous nous sommes servis de la résine négative SU8⁵ pour la fabrication des moules. L'épaisseur de la résine est contrôlée par la vitesse d'étalement. Une fois le film déposé et les solvants évaporés (soft bake), on illumine le wafer avec une source UV à travers le masque. Ensuite les parties exposées réticulent lors de l'étape de cuisson (post-exposure bake). Les parties non-réticulées sont ensuite dissoutes par la solution commerciale « SU8 Developer ». On obtient finalement des reliefs de la forme du masque et de l'épaisseur du film déposé. Les dimensions obtenues sont vérifiées avec un profilomètre. Généralement, des petites variations de l'épaisseur sont présentes. Leur valeur n'excède pas 5% de l'épaisseur moyenne.

Moulage du canal

Pour former la couche de PDMS dans laquelle est moulé le canal, on coule sur le moule un mélange de PDMS et de son réticulant dans un rapport massique de 1 : 10. Le mélange énergétique de ces deux constituants déclenche la réticulation qui peut avoir lieu à température ambiante (une nuit) ou accélérée dans une étuve à 71°C (une heure). Ensuite le PDMS réticulé est séparé du moule et les trous de connectique qui permettront d'alimenter le canal en fluides sont percés. Le diamètre de trou est de 1mm.

Fabrication du substrat

⁵ Nano SU-8 2035 et 2100, MicroChem

Nous avons utilisé un substrat qui contient deux couches: une lame de verre avec des électrodes gravées par-dessous et une couche de PDMS de faible épaisseur (10-30 μm).

La gravure des électrodes

Les étapes de gravures des électrodes sont schématisées sur la figure 4.3.



FIGURE 4.3 – Les étapes de gravure des électrodes. (a) Insolation de la résine positive. (b) Enlèvement de la résine non réticulée. (c) Oxydation de la couche métallique non protégée. (d) Enlèvement du reste de la résine positive.

Les lames de microscope standard sont soigneusement nettoyées à l'aide de solvants organiques (acétone, toluène, isopropanol). On dépose ensuite par évaporation deux couches métalliques uniformes: 10 nm de chrome et 100 nm d'or, le chrome servant de couche d'accrochage. Afin de graver sélectivement la couche métallique on protège ce qui correspond aux futures électrodes par une résine positive⁶. On étale cette résine sur la lame métallisée à l'aide d'une tournette, et on insole le film à travers un masque opaque aux UV (Fig. 4.3a). Dans le cas d'une résine positive, les parties insolées peuvent être dégradées sélectivement. On les dissout donc par un solvant approprié⁷ (Fig. 4.3b). Ensuite on enlève la couche métallique qui n'est pas protégée par la résine positive (Fig. 4.3c). En trompant donc le tout successivement dans des solutions corrosives pour le chrome⁸ et l'or⁹. Finalement, on retire la couche de résine positive à l'aide d'acétone (Fig. 4.3d).

Dépôt de couche fine de PDMS

Afin de déposer une couche fine de PDMS sur la lame de verre gravée aux électrodes, nous diluons le mélange PDMS/réticulant avec de l'éthanol (30% en masse d'éthanol). Ce mélange dilué a une viscosité plus faible, ce que permet d'obtenir une couche d'une dizaine (10-20 μm) de microns d'épaisseur lorsqu'on l'étale avec la tournette à 3500 tour/minute.

Lors de l'étape suivante on enlève le PDMS qui couvre des électrodes manuellement à l'aide d'une lame de rasoir. Plus précisément nous libérons la partie des électrodes qui sera en contact avec des fluides (Fig. 4.4).

⁶ Shipley S1818

⁷ MFS

⁸ Solution commerciale « Chrome Etch »

⁹ 12g de KI et 3g de I₂ dissouts dans 120 ml d'eau

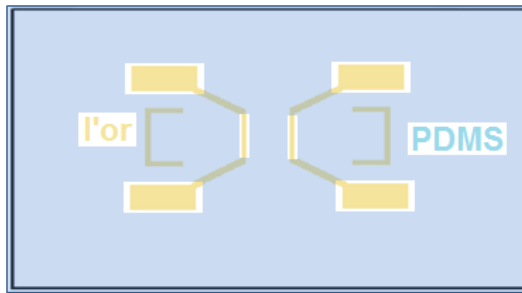


FIGURE 4.4 – Le substrat du microsystème.

Fermeture de système

Pour refermer le système il nous faut coller la couche de PDMS dans laquelle est moulé le canal au substrat. Les deux sont traitées par le plasma à oxygène qui active les surfaces à mettre en contact. Les vues de dessus et de côté d'un système fermé sont montrées sur les figures 4.5a et 4.5b. Le PDMS qui a été partiellement enlevé au-dessus des électrodes est illustré par les cavités d'hauteur $h \sim 10\text{-}20\mu\text{m}$, alors que la hauteur des canaux, H , est environ égale à $100\mu\text{m}$.

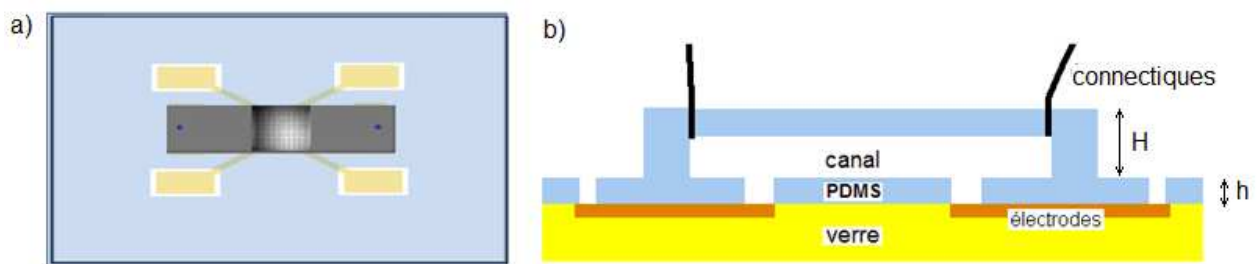


FIGURE 4.5 – Microsystème fermé: (a) vue de dessus et (b) vue de côté.

Connectique

Un tube souple de tygon de diamètre intérieure de 0.51mm est emmanché sur un tube inox (diamètre extérieure de 0.64mm , longueur 15mm , Phymep). Ce dernier est inséré dans les trous percés dans le PDMS (Fig. 4.6).

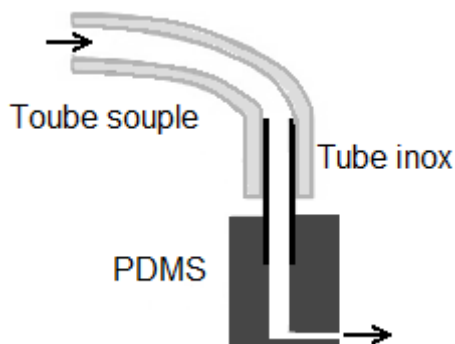


FIGURE 4.6 – Schéma d'une connectique avec un tube inox.

Il est possible que le PDMS soit fracturé lors de l'étape de perçage du trou. Ceci peut conduire à la fuite du fluide entre PDMS et le tube inox. Une technique rapide de réparation a été mise en place : une goutte du colle photoréticulable est déposée sur la connectique et réticulée sous lumière UV (de puissance 30 W/m) pendant une minute.

4.1.2 Méthode de texturation du mouillage

Le protocole « classique » de fabrication des microsystèmes permet de produire des mouillages hydrophiles et lipophiles homogènes. Après la fermeture de microsystème au plasma le PDMS devient hydrophile (l'angle de contact de l'eau dans l'air est proche de 10°). Une telle propriété de mouillage est stable pendant une journée si le microsystème est gardé à l'air libre. Si le microsystème est conservé en étant rempli d'eau, le mouillage hydrophile peut être gardé pendant une semaine. Afin de redonner au PDMS ses propriétés lipophiles naturelles, il suffit de mettre le microsystème fermé dans une étuve à 90° pour 48 heures.

La technique d'altération du mouillage par la gravure de polymères a été évoquée pour la première fois dans [87]. Néanmoins l'influence des nombreux paramètres qu'elle comprend est restée longtemps obscure ou mal comprise. Un travail fondamental concernant ce sujet a été effectué au laboratoire par Marc Schneider et al. [85]. Le protocole du traitement de surface a été grandement optimisé. Il a été découvert que les paramètres du protocole optimaux dépendent aussi des dimensions du microsystème. Un angle de contact de 30° - 40° degré aux zones traitées et de 140° - 150° aux zones non traitées a été atteint dans les microsystèmes remplis avec de l'eau et de l'huile Hydroseal. Un exposé plus détaillé de ses travaux se trouve dans l'annexe A. Dans ce qui suit nous allons décrire le protocole utilisé dans ce travail sur des microsystèmes.

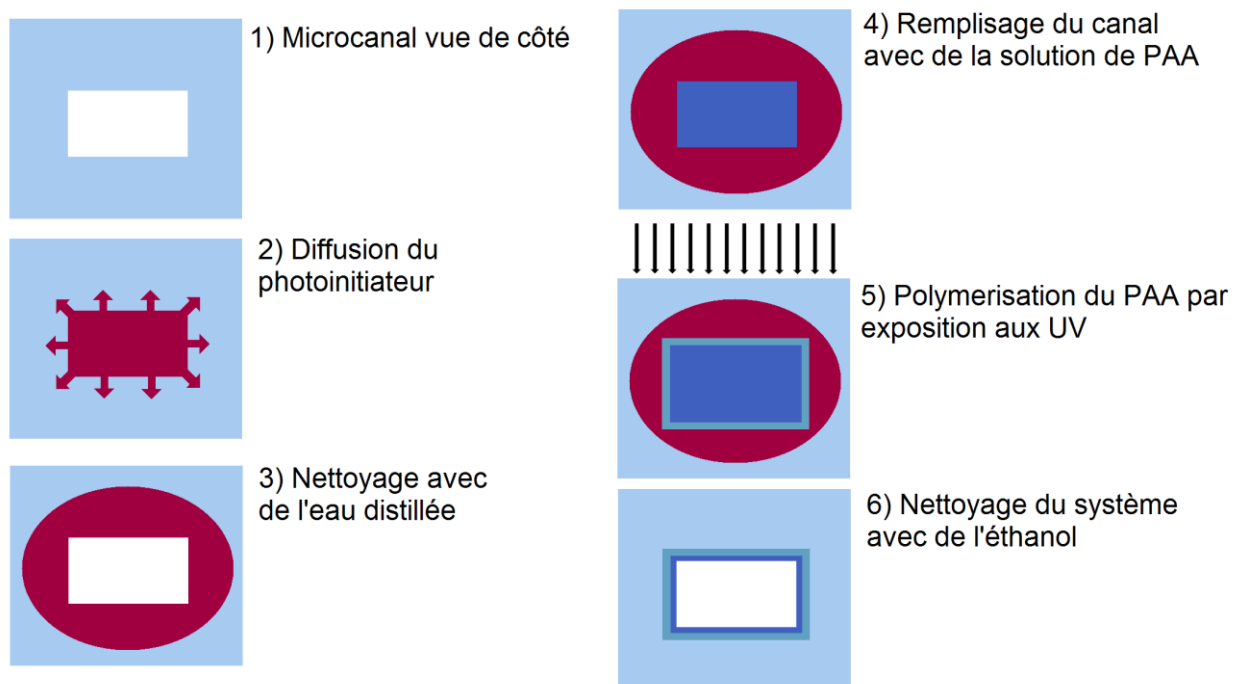


FIGURE 4.7 – Les étapes du traitement du PDMS par du Poly (acrylic acid) (PAA)

Les étapes du traitement de la surface de PDMS sont représentées sur la figure 4.7.

- 1 - Le microsystème hydrophobe est placé dans une pompe à vide pendant ~ 15 min.
- 2 - Le microsystème est rempli avec la solution de photo initiateur: le benzophenone (BZ). La solution qui est constitué de 10% en masse de BZ dans l'acétone est mise en écoulement pendant 10 minutes dans le microsystème.
- 3 - Le microsystème est nettoyé avec de l'eau distillée.
- 4 - Le microsystème est saturé avec la solution de 20 % en masse de Poly (acrylic acid) (PAA) dans l'eau distillé. Cette solution est dégazée au préalable pendant une heure dans la pompe à vide.
- 5 - Le microsystème est exposé aux UV à travers un masque. Le temps d'exposition est de cinq minutes et la puissance de la lampe est de $32\text{mW}/\text{cm}^2$. L'exposition se fait à travers un filtre avec une bande passante qui se situe à 365 nm. Le masque est un film transparent plastique avec un dessin imprimé à l'encre noire.
- 6 - Le microsystème est nettoyé à l'éthanol. L'éthanol est mis en écoulement pendant 10 minutes.

Finalement, nous obtenons une couche de PAA gravée sur la surface du PDMS dans les parties du microsystème qui ont été insolées par la lumière UV. A l'inverse, dans les parties protégées par le masque, le PAA ne se polymérise pas et peut facilement être nettoyé. La résolution de cette technique est de $100\mu\text{m}$. C'est-à-dire qu'il existe une zone entre les parties hydrophile et hydrophobe où l'angle de contact varie entre les deux extrêmes. Cela est principalement dû à la diffusion des UV aux bords du masque.

4.1.3 Les géométries des microsystèmes:

Des jonctions en T

Les jonctions en T faites dans les matériaux aux propriétés hydrophiles ont été utilisées pour former des bulles d'air (ou goutte d'huile) dans la saumure (Fig. 4.8).

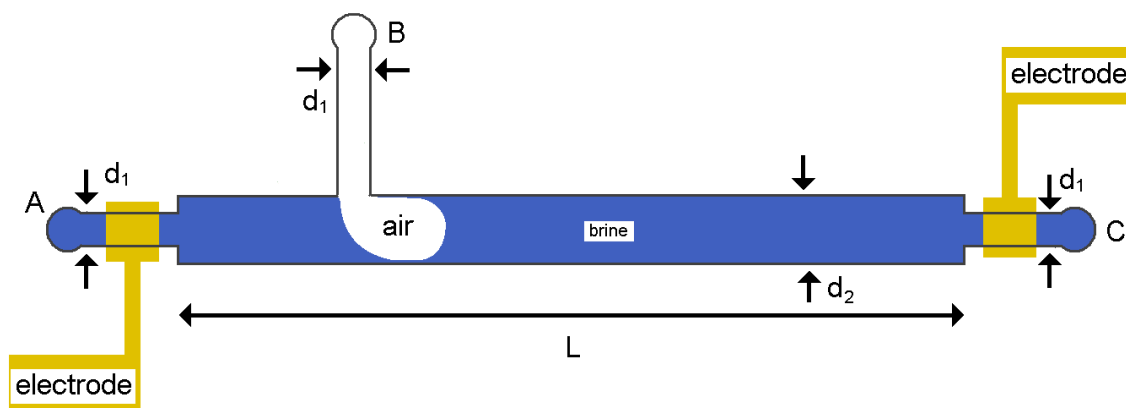


FIGURE 4.8 – Vue de dessus de la jonction en T. La saumure arrive par l'entrée A et quitte le microsystème par la sortie C. L'air (ou l'huile) arrive par l'entrée B.

Les canaux sont dans le même plan et ont tous la même hauteur h . La longueur de ces microsystemes, L , a été fixé à 4cm, la largeur des petits canaux, d_1 , à 50 μm . La hauteur, h , et l'épaisseur du canal central, d_2 , ont été variées d'un microsysteme à l'autre. Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

$h \text{ } \mu\text{m}$	$d_2 \text{ } \mu\text{m}$
81.5	80
81.5	655
74	223.8

TABLE 4.1 – Différentes hauteurs et épaisseurs de jonctions en T.

Nous notons que d_1 est systématiquement plus petit que d_2 . Nous avons choisi ces dimensions pour empêcher à la bulle d'air d'entrer dans la partie du microsysteme qui contient les électrodes.

Les réseaux réguliers

Les microsystemes formant des réseaux réguliers triangulaires et carrés ont été conçus. Des mouillages homogènes (hydrophobe et hydrophile) ainsi que des mouillages hétérogènes ont été induits. Les géométries des mouillages hétérogènes sont décrites dans la section suivante.

Ces microsystemes sont bidimensionnels: tous les canaux et nœuds ont les mêmes hauteurs. Le réseau est donc constitué de canaux, qui sont des parallélogrammes rectangles connectés à travers des nœuds cubiques. Les réseaux triangulaires avec deux types d'emplacement des électrodes (parallèle aux écoulements et perpendiculaire aux écoulements) sont présentés sur la figure 4.9.

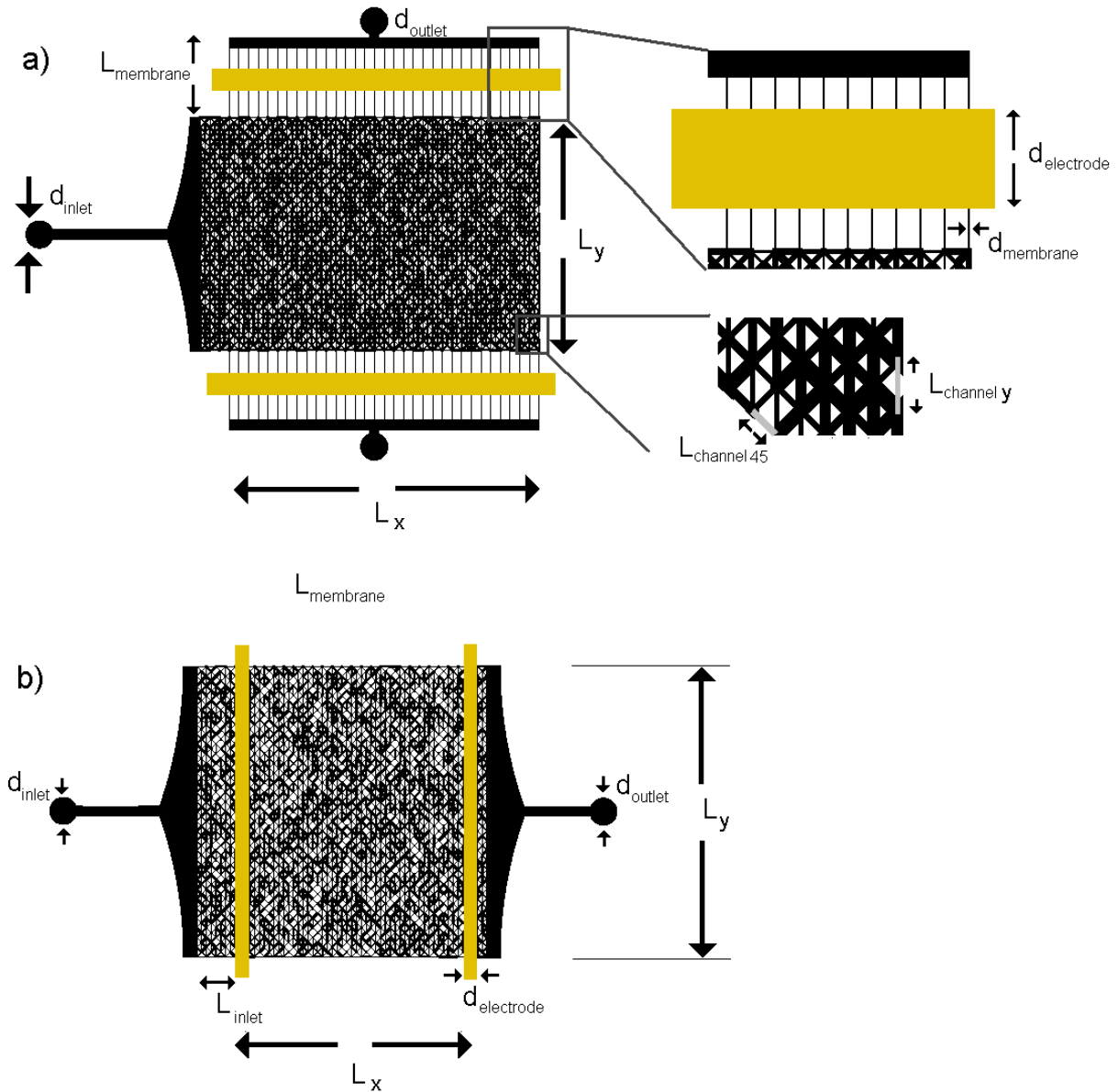


FIGURE 4.9 – Vue de dessus des réseaux triangulaires. Les dimensions suivantes ont été employés : **(a)** $L_x=1.5\text{cm}$, $L_y=1.3\text{cm}$, $d_{\text{inlet}}=d_{\text{outlet}}=1\text{mm}$, $L_{\text{membrane}}=3.2\text{mm}$, $d_{\text{membrane}}=50\mu\text{m}$, $d_{\text{electrode}}=1.6\text{mm}$, $L_{\text{channel}}=500\mu\text{m}$; **(b)** $L_x=1.3\text{cm}$, $L_y=1.4\text{cm}$, $d_{\text{inlet}}=d_{\text{outlet}}=1\text{mm}$, $L_{\text{inlet}}=2\text{mm}$, $d_{\text{electrode}}=1\text{mm}$, $L_{\text{channel}}=500\mu\text{m}$, $L_{\text{channel45}}=353\mu\text{m}$

Les triangles qui constituent ces réseaux (Fig. 4.9a) sont des triangles rectangles isocèles avec des cotés $L_{\text{channel45}}=353\mu\text{m}$ qui sont inclinés à 45° par rapport à la verticale et l'hypoténuse $L_{\text{channel}}=500\mu\text{m}$ parallèle à la verticale. Les épaisseurs des canaux constituant le réseau sont distribuées aléatoirement suivant le tableau 4.2:

Classe (canal)	1	2	3	4	5
L'Épaisseur (microns)	70	95	125	150	180
Fraction %	15.2	22.2	25.2	22.2	15.2

Nœuds : 130 microns.

TABLE 4.2 – La distribution des épaisseurs des canaux constituant les réseaux triangulaires.

Les canaux de petites tailles mis en parallèles au-dessus des électrodes (Fig. 4.9a) permettent (comme dans le cas de la jonction en T) de protéger la zone qui contient les électrodes de fluide non-conducteur. Si le fluide non-conducteur est mouillant, cette méthode de protection peut s'appliquer selon la nombre Ca, rapport des viscosités de fluide conducteur et non-conducteur.

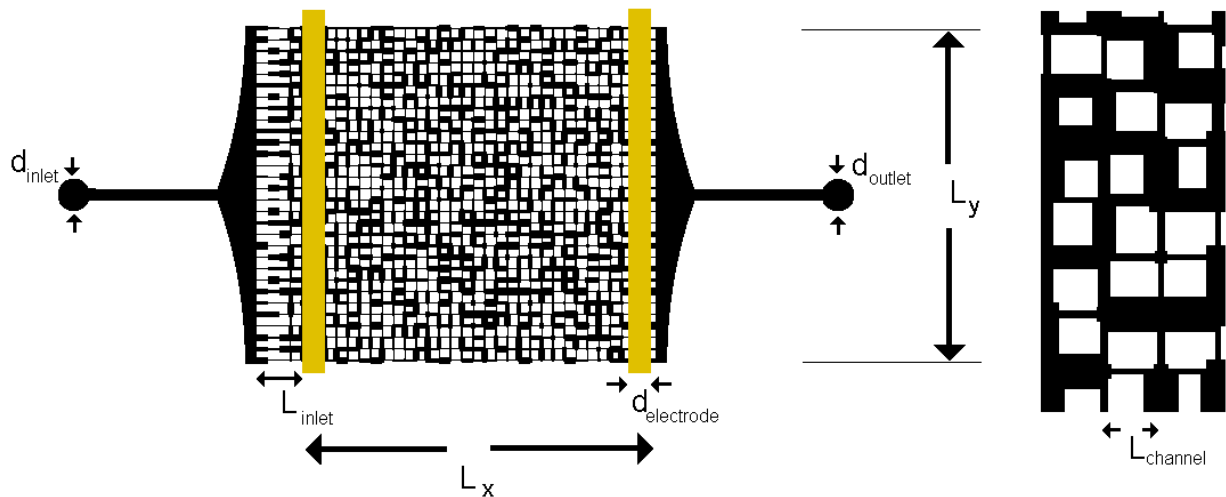


FIGURE 4.10 - Vue de dessus des réseaux carrés. Les dimensions du microsystème: $L_x=1.5\text{cm}$, $L_y=1.7\text{cm}$, $d_{\text{inlet}}=d_{\text{outlet}}=1\text{mm}$, $L_{\text{inlet}}=1.5\text{mm}$, $d_{\text{electrode}}=1\text{mm}$, $L_{\text{channel}}=500\mu\text{m}$.

Ce réseau (Fig. 4.10) est constitué de carrés de côté $L_{\text{channel}}=500\mu\text{m}$. Les épaisseurs des canaux et des nœuds sont distribuées comme indiqué dans le tableau ci-dessous:

Classe (canal)	1	2	3	4	5
L'Épaisseur (microns)	50	70	110	210	310
Fraction %	20	20	20	20	20

Classe (nœud)	1	2	3
L'Épaisseur (microns)	110	130	210

Fraction %	30	50	20
------------	----	----	----

TABLE 4.2 – Distributions des épaisseurs des canaux et des nœuds constituant les réseaux carrés.

Les motifs du mouillage hétérogène

Trois dessins du mouillage hétérogène ont été induits dans les microsystèmes. Les masques utilisés lors des traitements de surface ainsi que les microsystèmes auxquels ils ont été appliqués sont représentés sur les figures 4.11 et 4.12. Les parties hydrophiles correspondent aux parties colorées en bleu, les parties noires restent hydrophobes.

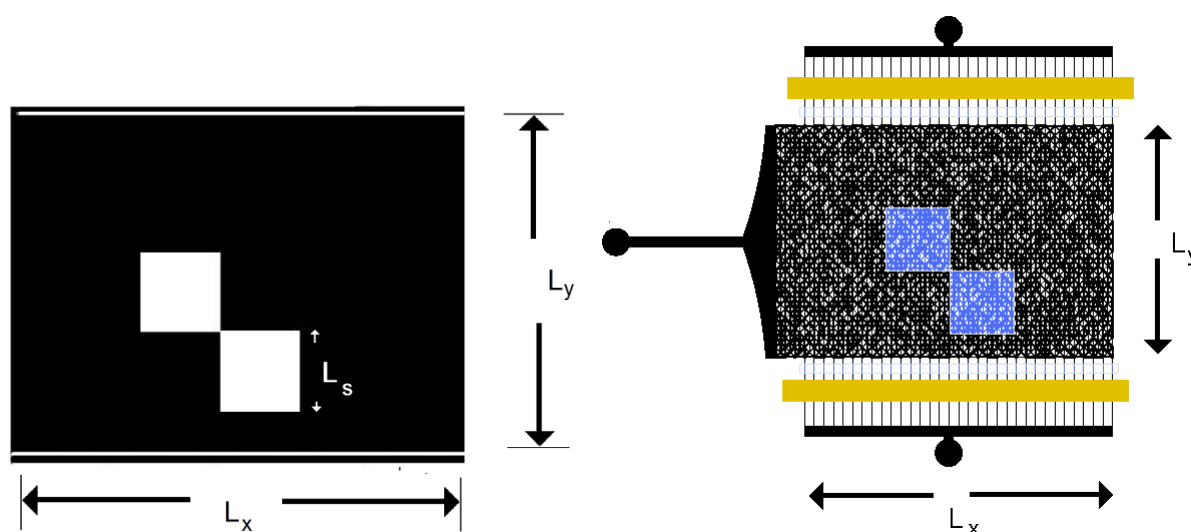


FIGURE 4.11 – La géométrie du mouillage. $L_x=15000\mu\text{m}$, $L_y=13000\mu\text{m}$, $L_s=3000\mu\text{m}$. La zone hydrophile représente 12.5% de la surface du microsystème.

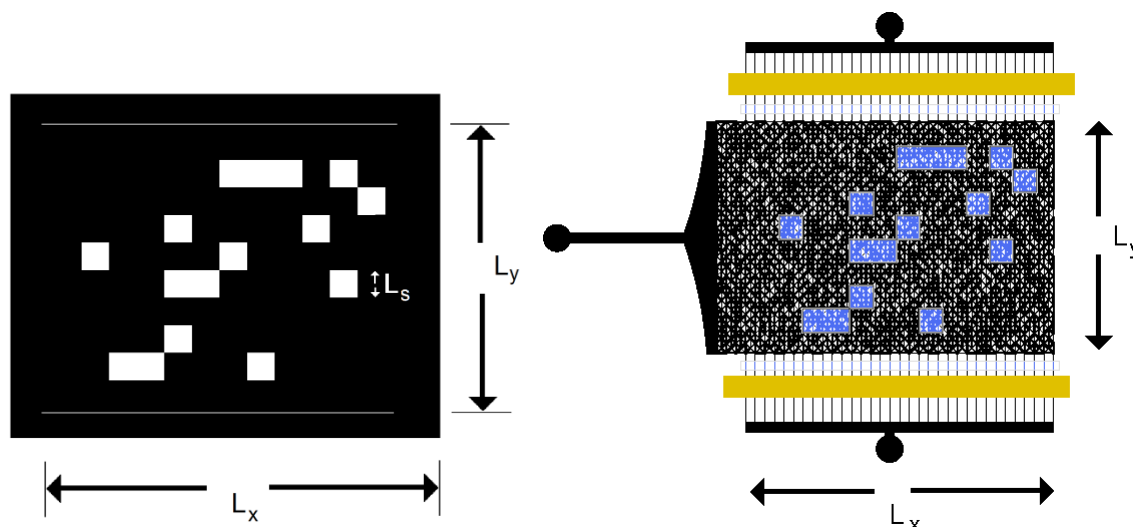


FIGURE 4.12 – La géométrie du mouillage. $L_x=15000\mu\text{m}$, $L_y=13000\mu\text{m}$, $L_s=1500\mu\text{m}$. La zone hydrophile représente 20% de la surface du microsystème.

4.2 Mise en œuvre des écoulements

Fluides

Deux solutions conductrices ont été utilisées: saumure1 - constituée de 30 grammes de NaCl dilué dans de l'eau distillé (Conductivité $<0.056 \mu\text{Siemence/m}$) et saumure2 constituée de 40 grammes de Bleu de Méthylène dilué dans l'eau distillée (Conductivité $<0.056 \mu\text{Siemence/m}$).

Trois fluides non-conducteurs ont été utilisés: de l'air, de Hydroseal G 232 H (distribué par TOTAL) et de l'huile minérale 5904 (distribué par Sigma-Aldrich).

Le tableau ci-dessous rassemble leurs propriétés:

Nom de fluide	Conductivité	Tension de surface à 20°	Viscosité
Saumure1 (NaCL 30grammes/litre)	4.8 S/m	72 mN/m (avec l'air)	$1 \cdot 10^{-3} \text{Pa.s}$
Saumure2 (Bleu de Méthylène) 4% en masse	2.1 S/m	58 mN/m (avec l'air)	$1 \cdot 10^{-3} \text{Pa.s}$
Mineral oil 5904 avec 2% du colorant bleu (Marc)	$< 10^{-10} \text{S/m}$		$12\text{-}14.5 \cdot 10^{-3} \text{Pa.s}$
Hydroseal	$< 10^{-10} \text{S/m}$	28,2 mN/m (avec l'eau)	$2.4\text{-}3.2 \cdot 10^{-3} \text{Pa.s}$
Air	$3 - 8 \cdot 10^{-15}$		$20 \cdot 10^{-6} \text{Pa.s}$

TABLEAU 4.3 – Différentes propriétés des fluides utilisés.

Le remplissage du microsystème

Le microsystème est dégazé pendant 20 minutes dans une cloche à vide avant l'utilisation. Ensuite, le système est rempli de solution conductrice (saumure 1 ou 2). Le temps nécessaire est attendu pour laisser les bulles d'air d'être aspirer par le PDMS (5-10 minutes) [88].

Protocole de mise en œuvre des écoulements dans les jonctions T

La source de pression (Fluigent) a été utilisée pour contrôler les écoulements. Fluigent a une résolution de 0.5mbar

- 1 – Le microsystème est rempli par la saumure1.
- 2 – La bulle d'air (ou goutte d'huile) est produite avec la jonction T.
- 3 – Les pressions dans les entrées et sorties du microsystème (Fig. 4.8) sont ajustées de manière à diminuer au maximum la vitesse de la bulle (goutte).

En pratique les nombres capillaires ont été obtenus dans la gamme de $\text{Ca} \sim 10^{-8}\text{-}10^{-9}$.

Protocole de mise en œuvre des écoulements dans les microsysteme du type « réseaux »

Le microsysteme est rempli par la saumure1 ou saumure2. Ensuite le fluide non-conducteur est injecté dans le microsysteme. L'une des deux méthodes d'injection est utilisée: l'injection à débit constant où à pression contrôlée. La première s'effectue à l'aide d'un pousse syringe Nemesys, avec un débit qui varie entre 0.005 μ l/s et 0.2 μ l/s. La deuxième s'effectue à l'aide d'une source de pression Fluigent. L'un des deux protocoles suivants du contrôle de pression est utilisé: injection à pression constante ou injection à pression croissante. Le deuxième protocole consiste à augmenter la pression au cours de l'expérience, de la manière suivante : lorsque pendant 1 minute aucun déplacement des deux fluides n'est observé, la pression est augmentée d'un mbar. Ce protocole n'a été appliqué qu'aux microsystemes initialement remplis par le fluide conducteur mouillant. En pratique, il existe une pression constante p^* à laquelle plus de 60% du fluide conducteur sont déplacés. Sur la figure 4.13, un exemple typique de dépendance de pression appliquée en fonction de la saturation en fluide non-conducteur est montré:

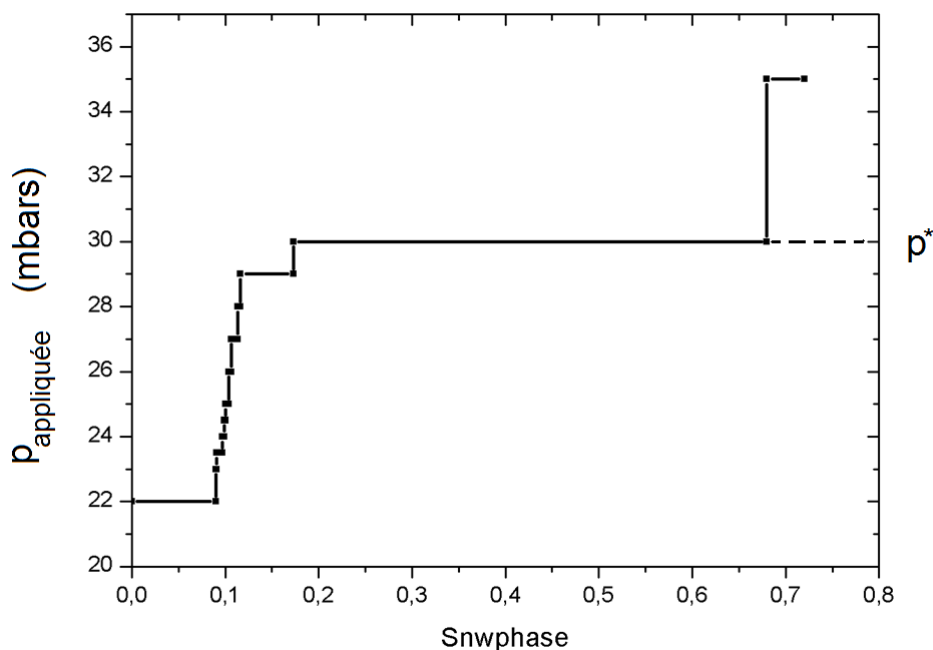


FIGURE 4.13 – La pression appliquée, $p_{appliquée}$, en fonction de la saturation du fluide non-conducteur, $S_{nwphase}$, dans le microsysteme.

Ce protocole de pression croissante a été mis en place car il est couramment utilisé dans les mesures menées par les pétroliers sur les échantillons de roches [15]. Le protocole du débit constant est un protocole standard de référence utilisé lors de l'étude des écoulements dans des microcanaux.

4.3 Le système de mesure

Deux types de mesures ont été employés simultanément dans les expériences de cette thèse: la mesure optique et la mesure de la conductivité électrique. La mesure optique (la prise

d'images et leur traitement) est décrite dans la section 4.3.1. Les conditions de mesures de la conductivité (fréquence, tension appliquée) et les expériences de validation sont présentées dans la section 4.3.2.

4.3.1 Mesure optique

L'observation du microsysteme se fait par l'intermédiaire d'une binoculaire¹⁰ avec un grossissement allant jusqu'à X 100. Une caméra CDD¹¹ acquiert les images à une fréquence variable de 10^{-4} à 10 Hz. L'analyse de ces images nous a permis de déterminer la quantité des différents fluides en fonction du temps, leur distribution spatiale et leurs vitesses de déplacement.

La quantité des fluides (saturation en eau)

Dans toutes les expériences nous mettons du colorant dans un des deux fluides afin de pouvoir évaluer leurs quantités dans le microsysteme. Sachant que le volume du microsysteme est connu, la quantité de la deuxième phase est établie simplement par soustraction.

Le traitement d'images consiste en deux étapes : la correction de l'éclairage de la binoculaire, binarisation des images grâce à l'application d'un seuil.

Les inhomogénéités spatiales de l'éclairage ne sont pas négligeables: $\sigma_L^2 / E(L_{ij}) \approx 15\%$, où L_{ij} est la matrice d'intensité de l'image et σ_L^2 , $E(L_{ij})$ sont respectivement l'écart standard et la moyenne de l'intensité. Afin de prendre en compte ces différences de luminosité initiale, nous avons appliqué la correction suivante aux images prises lors de l'expérience:

$$I_{ij}^* = \max(L_{ij}) \frac{I_{ij}}{L_{ij}}$$

où I_{ij} est la matrice de l'image et I_{ij}^* est la matrice de l'image corrigée. Il est donc indispensable pour chaque réglage de la lampe d'avoir une image référence. Cette image peut être prise avant ou après l'expérience.

La deuxième étape est la binarisation de l'image. Nous appliquons un seuil:

$$B_{ij} = \begin{cases} 1, I_{ij}^* < S \\ 0, I_{ij}^* > S \end{cases}$$

où B_{ij} est la matrice de l'image binarisée et S est la valeur du seuil.

¹⁰ Leica MZFLIII

¹¹ Pixel Link

Pour choisir la valeur de seuil optimale, nous nous servons de l'image du microsysteme entièrement rempli par la phase colorée. Nous trouvons un seuil tel que pour cette image :

$$\frac{\sum B_{ij}}{N} = \varphi$$

où N est le nombre d'éléments de la matrice B_{ij} et φ est la porosité qui est connue.

Des exemples de l'image traitée et de la distribution initiale de la luminosité sont montrés sur la figure 4.14:

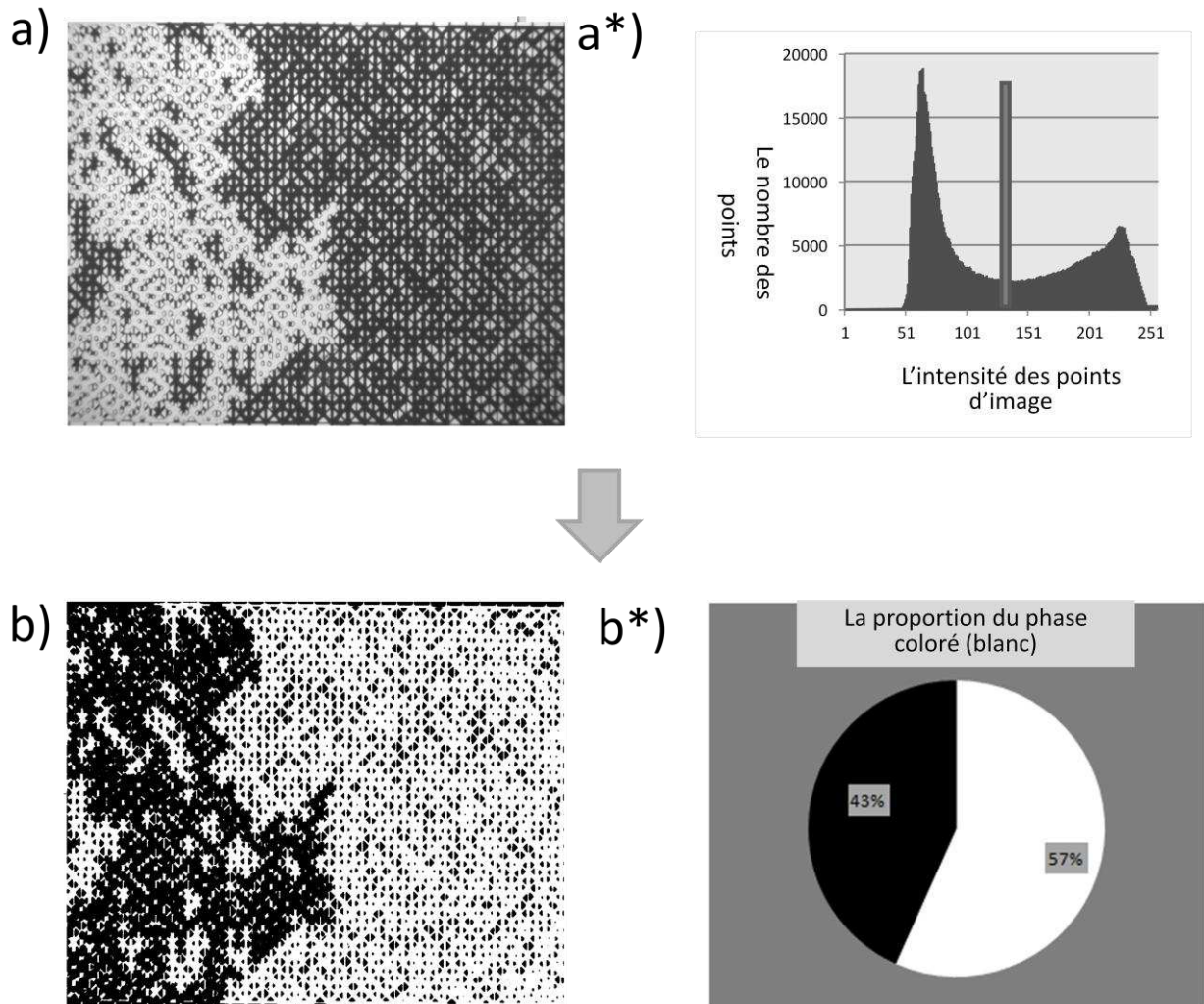


FIGURE 4.14 - Le traitement d'image. (a) L'image prise lors d'expérience. (a*) La distribution de luminosité correspondante. (b) L'image obtenue après la correction de luminosité de la lampe et l'application du seuil (b*) Les proportions de fluide coloré (blanc) dans le reste de l'image (noir)

4.3.2 Mesure de la conductivité

La mesure de la conductivité s'effectue à l'aide de la détection synchrone EG&G 7260 configurée comme un impédance-mètre. La tension alternative est appliquée au microsysteme par la détection synchrone avec une amplitude qui peut varier entre 50mV et 1V et des fréquences qui sont dans la gamme: 1Hz-100kHz. Les parties réelles et imaginaires de l'impédance sont mesurées.

Modèle d'un circuit équivalent

Le microsysteme rempli de l'électrolyte (saumure) a une impédance qui est la fonction de la fréquence et de l'amplitude de la tension appliquée. Le modèle d'un circuit électrique équivalent fréquemment utilisé pour les électrolytes est représenté sur la figure 4.15 [89] :

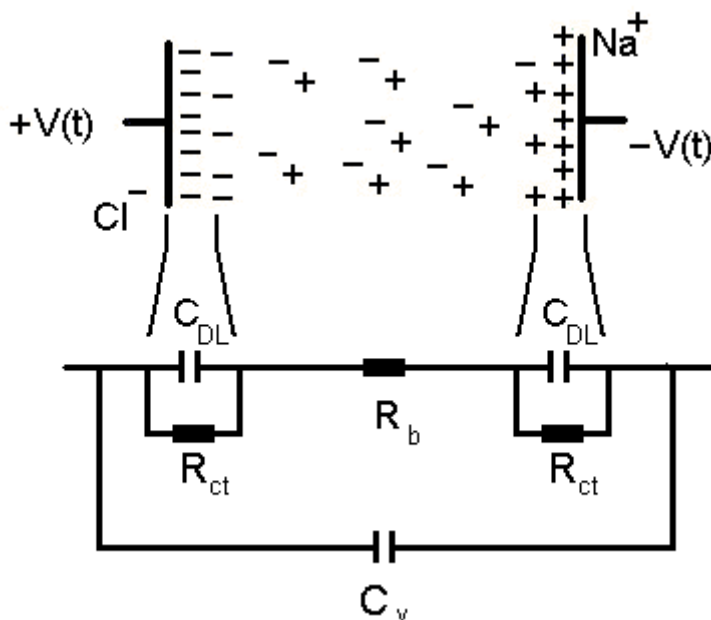


FIGURE 4.15 - Modèle d'un circuit équivalent du système expérimental. C_{DL} est la capacité de la double couche, R_b est la résistance ohmique de la solution, R_{ct} est la résistance du transfert des charges, C_v est la capacité du système à vide.

Ce modèle est constitué d'une cellule de Rendle mise en parallèle avec une capacité du système à vide. L'impédance d'un tel circuit s'écrit comme :

$$Z_{tot}(\omega) = \frac{R_{2ct} + R_b + j\omega R_{2ct} R_b C_{2DL}}{1 - \omega^2 C_v C_{2DL} R_{2ct} R_b + j\omega [R_{2ct} (C_{2DL} + C_v) + R_b C_v]}, \quad (4.1)$$

où $R_{2ct} = 2R_{ct}$ et $C_{2DL} = C_{DL} / 2$.

Afin de s'assurer de la pertinence de ce modèle, ainsi que d'établir le protocole de la mesure de la conductivité ohmique de l'électrolyte R_b , nous avons effectué des mesures d'impédances dans les microcanaux (pavé droit rectangulaire $1000 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$) avec les électrodes placées aux extrémités du microcanal. Les concentrations, de NaCl ont été variées entre 10-100 gramme/litre. Le protocole suivant de la mesure a été appliqué :

- La mesure dans le système à vide est effectuée. La température ambiante est mesurée.
- Le canal est rempli d'une solution d'eau distillée à une concentration de NaCl donnée. Ensuite les sorties sont fermées avec du scotch.
- La tension alternative avec une amplitude constante entre 50 et 100 mV est appliquée et l'impédance est mesurée pour une dizaine de fréquence dans la gamme de 10Hz à 70 kHz.

Un exemple typique des résultats de ces mesures est représenté sur les Figures 4.16a et 4.16b. L'admittance et le déphasage sont tracés avec le fit obtenu avec l'équation 4.1 de l'impédance modélisée.

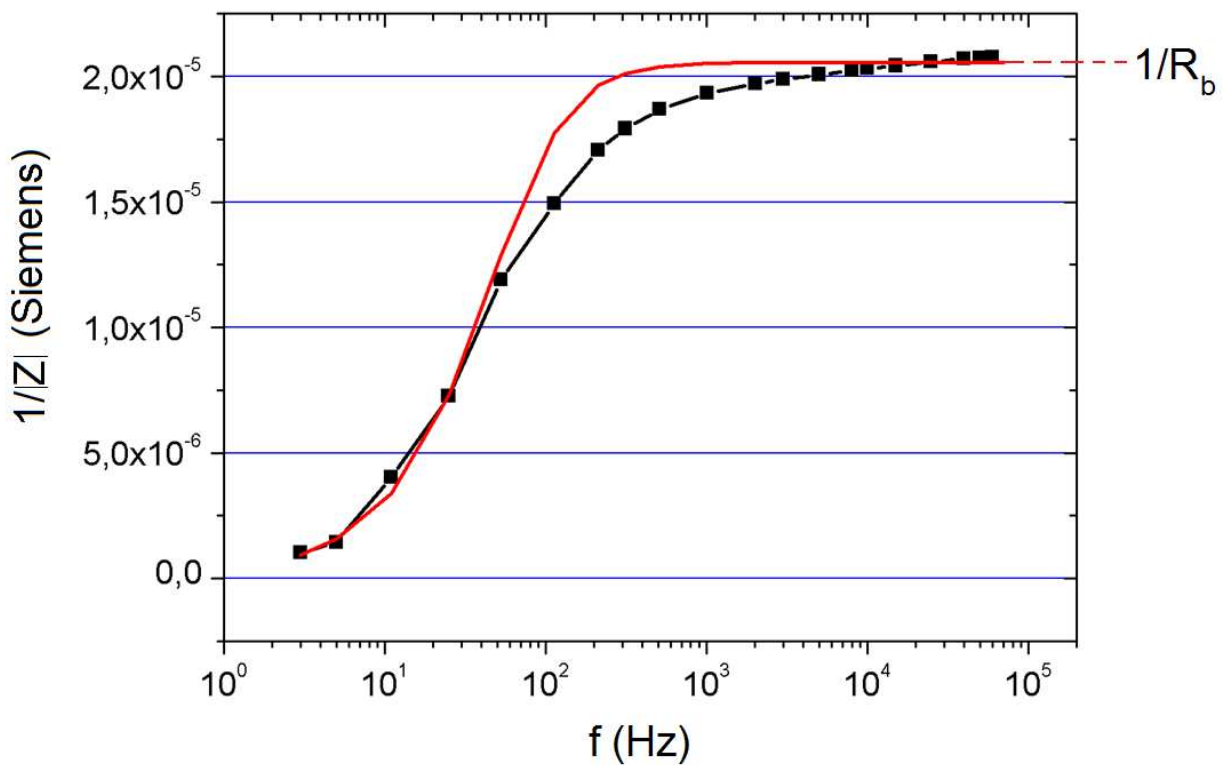


FIGURE 4.16a - La valeur d'admittance mesurée en fonction de la fréquence de la tension alternative appliquée.

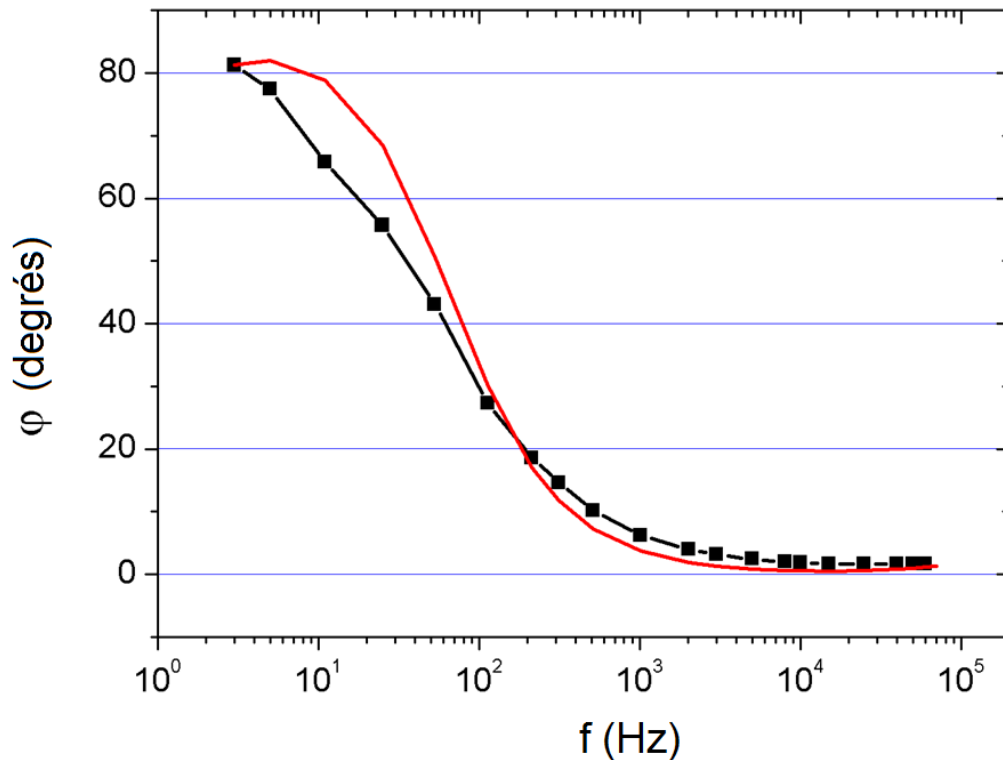


FIGURE 4.16b - La valeur de déphasage en fonction de la fréquence appliquée.

Pour cette expérience les valeurs de fit sont: $C_{2DL} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ F}$, $C_v = 1 \cdot 10^{-12} \text{ F}$, $R_{ct} = 10 \text{ M}\Omega$, $R_b = 49 \text{ k}\Omega$.

Le modèle du circuit équivalent est en bon accord avec les résultats expérimentaux, surtout dans les hautes fréquences : $f \geq 10/C_{2DL} R_b$.

Nous avons vérifié que la détermination de R_b à partir du fit réalisée sur tous les points expérimentaux et, en première approximation, uniquement à haute fréquence (1 point du plateau sur Fig. 4.16a) donnent des résultats identiques (différence de 1%). Nous avons établi un protocole de mesure de la conductivité à une fréquence fixée. Ce protocole a été utilisé dans toutes les expériences:

Protocole de mesure

- La mesure dans le microsystème à vide est effectuée. La température ambiante est mesurée.
- La tension alternative avec une amplitude constante entre 50 et 100 mV est appliquée et l'impédance est mesurée pour une dizaine de fréquence dans la gamme de 10 Hz à 70 kHz, ainsi la fréquence $f = 10/C_{2DL} R_b$ est établie. Cette fréquence est fixée pour la suite de l'expérience.

Précision de mesure

Afin de s'assurer de la précision et de la validité des mesures, nous avons également fait des tests sur les microcanaux rectangulaires. Le protocole qui vient d'être décrit a été appliqué aux microcanaux, dont les dimensions sont connues, remplis de solution de NaCl de concentration connue. La valeur de $\Sigma_b = 1/R_b$ mesurée a été comparée avec la valeur calculée par l'expression suivante:

$$\Sigma = \sigma(T, \mu) \frac{S}{L},$$

où L est la longueur du canal, S est la surface de section perpendiculaire au courant et $\sigma(T, \mu)$ est la résistivité de l'électrolyte. La conductivité, σ_0 , pour une concentration donnée à $T_0 = 25^\circ\text{C}$ a été prise dans la référence [90]. La correction liée à la température a été obtenue avec l'expression suivante [91]:

$$\sigma_1 = \sigma_0 \frac{T_1 + 21.5}{T_0 + 21.5},$$

où T_1 est la température mesurée et σ_1 est la valeur de la conductivité mesurée.

La différence entre les conductances mesurées et calculées à partir de [90] n'excédait pas les 7%.

Chapitre5

Résultats expérimentaux

Ce chapitre porte sur l'étude expérimentale de la loi d'Archie dans les micromodèles. Le travail mené vise à accomplir deux objectifs:

- Présentation d'un outil expérimental qui pourra être utilisé pour l'étude de la loi d'Archie
- Etude de la conductivité électrique dans des micromodèles réalisés au laboratoire, en relation avec la loi d'Archie.

Nous exposons donc deux expériences menées avec des micromodèles aux mouillages. Ce sont les premières expériences de la sorte qui montrent l'intérêt de notre outil expérimental.

Le chapitre est découpé en deux parties: la partie 5.1 où le travail expérimental est présenté sous la forme d'article « Archie's law in microsystems » (article à paraître dans Transport in Porous Media 2012 dans Volume 95, Issue 1, pages 1-20) et la partie 5.2 qui contient des matériaux complémentaires.

Dans l'introduction de l'article nous donnons un aperçu des travaux théoriques et expérimentaux concernant la loi d'Archie. Dans la section "dispositif expérimental", nous décrivons des systèmes utilisés et les méthodes de fabrication. Les descriptions plus détaillées de ces méthodes se trouvent dans le chapitre 4 "dispositif expérimental", qui contient en plus l'article sur la technique de traitement du mouillage. Dans la section résultats expérimentaux de l'article « Archie's law in microsystems » nous présentons les résultats des mesures des conductivités moyennes obtenues dans les différents micromodèles réalisés. Nous y découvrons la pertinence de la notion de percolation de la phase non conductrice sur la conductivité électrique. Nous montrons également les différents résultats en fonction de la géométrie des réseaux et du placement des électrodes. Cette partie de l'article est complétée par la section 5.2.1. Dans 5.2.1, nous montrons un exemple qui souligne l'importance du seuil de percolation. Ensuite, nous étudions la reproductibilité et la stabilité de l'expérience. La partie suivante de l'article est une partie théorique d'analyse des résultats. Cette partie est complétée par la section 5.2.2 où nous analysons les fluctuations observées dans l'expérience. La première annexe porte sur les mesures de conductivité d'un canal rempli avec une bulle d'air et la saumure. Nous présentons des photos de ces expériences dans la section 5.2.3.

5.1 La loi d'Archie dans les microsystemes.

ARCHIE'S LAW IN MICROSYSTEMS

B.Kozlov^{1,2}, M. Schneider^{1,2}, B.Montaron³, M. Laguës⁴, P. Tabeling¹¹Laboratory of Microfluidics, UMR Gulliver, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France²Etudes et Production Schlumberger, 1 Rue Henri Becquerel, 92140 Clamart, France³Schlumberger, 14 Jiuxianqiaoroad, Chaoyang District, 100015 Beijing, China⁴Espace Pierre-Gilles de Gennes, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

ABSTRACT

Since 1942 Archie's law is used every day to estimate, from electrical measurements, the quantity of oil present in oil fields. In this paper we perform the first experimental analysis of electric conductivity in well controlled models of porous media. We used microfluidic networks (called micromodels in the oil industry jargon), incorporating thousands of pores, with controlled wettability. Different electrode and pore geometries are considered. In all cases the evolution of the conductivity with the conductive fluid fraction ("saturation") clearly reveals the presence of percolation thresholds, signaling that as the fraction of the conductive fluid decreases below some critical value, there is no more conductive pathways joining the electrodes. This behavior is observed in all cases, for all the network/electrode geometries and wetting properties we investigated, and is consequently likely to reflect a genuine behavior for microfluidic "2D" networks. The existing models - based on percolation theory or on mean field approach - reproduce correctly the structure of this behavior, but generally at a semi quantitative level. The most successful case is obtained with effective medium theory model, with drainage and perpendicular electrodes. This suggests that, despite the complexity of these systems, very simple models can describe correctly the physics of the system. Nonetheless, more precise modeling requires case-by-case studies. Our results are consistent with the current body of knowledge accumulated for decades on three dimensional samples. The key point is that in 3D systems, owing to topological reasons, the threshold is extremely low in terms of water saturations. Archie's law completely neglects the threshold effect. Nonetheless percolation threshold should not be overlooked, and modeling should take systematically this aspect into account, as is already done by several investigators.

I. INTRODUCTION

Determining the electrical conductivity of porous media partially filled with conductive fluids as a function of different parameters (porosity, fluid concentration, etc..) is a challenge initially faced by oil industry: in this domain, one milestone appeared in 1942, when G. Archie [1] postulated an empirical law, relating the conductivity σ of porous media to several physical parameters characterizing the reservoir. The law reads:

$$\sigma = \sigma_b \phi^m S_w^n, \quad (1)$$

where σ_b is the electrical conductivity of the brine solution, ϕ is the porosity, S_w is the brine volumetric fraction within the pores, and m ("cementation exponent") and n ("Archie's saturation exponent") are ad hoc parameters. Archie's law was historically formulated for clay free sandstones. In the oil industry, it is generally found that Archie's law applies for homogeneous, isotropic, compositionally clean, and hydrophilic media, in a range of water concentrations lying above 15% [2]. The non validity of Archie's law often signals low water concentrations or wetting heterogeneities [3,4,5] or both.

Interestingly, Archie's law has also been used in domains unrelated to oil industry. Stillman et al. [6] reported that ice-silicate mixtures are well described by this law, and Liu et al. drew out a similar conclusion for multi-walled carbon nanotube aqueous solutions [7].

Archie law was also observed on artificial porous media by Sen et al. [8].

In the last decades, a number of theoretical studies attempting to describe the conductivity of partially saturated rocks have been carried out. The two major theoretical lines of research developed in this area are based on the effective medium theory (EMT), the percolation theory (PT) and a combination of both.

Effective medium theories aim to describe the macroscopic properties of disordered media by taking in account the microstructure and averaging out its effect on the considered property. The common approach consists in considering that the local region under study is embedded in an effective homogeneous medium, whose properties are to be determined self-consistently. Originally developed to calculate the effective dielectric constant of an inhomogeneous material consisting of spherical cells [9], the approach was extended to other shapes [10] and properties [11]. Further developments were made by Sen et al. [8] (using a "differential effective medium" theory).

Historically, in this domain, percolation theories have been used to determine the electrical conductivity of composite materials: in [12,13,14,15,16] and in many others. In most cases a distribution of patches shaped with finite conductivities and patches with zero conductivity, is supposed to define the medium. The corresponding percolation threshold can be calculated for the simplest topological cases. According to these approaches close to the percolation threshold, the conductivity is governed by power laws, in terms of $(S_w - S_{wc})$, where S_w is the water volume fraction present in the medium and S_{wc} its value at the percolation threshold. The compatibility of this approach with Archie's law (which does not include any threshold) is discussed in several papers [17,18,19]. More recent calculations on random resistor networks [20] confirmed that the results of percolation theory for conductivity apply only in a confined region near the percolation threshold S_{wc} . Thus even though the notion of percolation is important to introduce for understanding the behavior of conductive networks, the applicability of percolation theory may be, in practice, limited. In the following for sake of simplicity, we use the widely exploited expression "percolation threshold" to illustrate the emergency of a connectivity threshold. This does not

mean in any way that the studied situation could be correctly described by the percolation theory.

Inspired by percolation theory and effective medium theories, a phenomenological reformulation of Archie's law introducing a percolation threshold, has been proposed recently [21,22]. The new formulation appears to apply to a wider domain than the original formulation proposed by Archie.

In recent years, numerical modeling of the conductivity in rocks with homogeneous and heterogeneous wetting properties has been carried out [23,24]. Most of them used the "invasion percolation" algorithm [25] to calculate oil and water displacements through the porous medium. In all these studies, the conductivity trends observed in rocks could be reproduced at least qualitatively. In the meantime, percolation thresholds, absent from Archie's law, were found, implying (consistently with the observations) that the law does not apply at least at low saturations [3].

There is at the moment a considerable lack of experimental investigations, related to conductivity measurements in porous media, carried out in rigorously controlled systems. This situation contrasts with 40 years of studying micromodels [26,27,28,29,30,31,32] which historically helped to better understand the propagation of oil water fronts in porous media. The goal of this paper is to fill this gap, by presenting a detailed study of the electrical conductivity in partially water-saturated microfluidic networks at low capillary numbers with controlled wettabilities. In the present paper, we compare our results to different theoretical approaches: percolation theory, effective medium theory, and underline that a few proposals made in the past are remarkably consistent at a semi-quantitative level with our experimental findings. We believe that the present work enlightens the underlying structure of the Archie's empirical law and in the meantime points up some of its shortcomings.

The organization of the paper is as follows: In Sec. II we describe the experimental set-up and the methods. In Sec. III we present experimental results. In Sec. IV these results are compared to different theoretical models. The conclusion is in Sec.V.

II. EXPERIMENTAL SET-UP

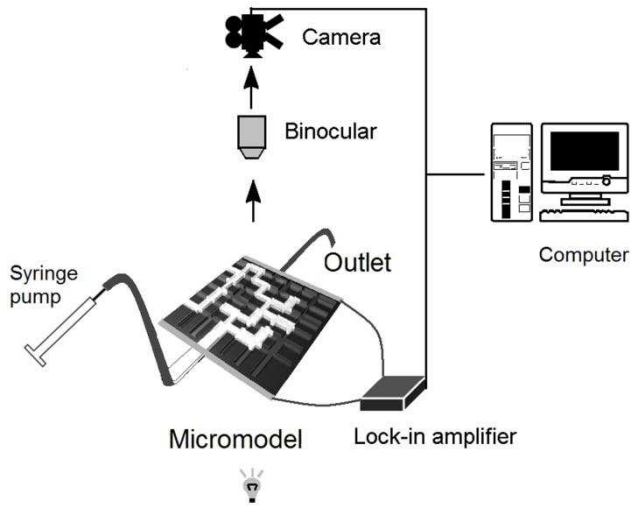


FIG. 1. Experimental sketch.

A sketch of the experimental setup is shown in Fig. 1. The setup includes a microfluidic system, a syringe pump (Nemesys), a pressure source (Fluigent), a stereo microscope (Leica), a CDD camera (Pixel Link 1Megapixel black&white) and a lock-in amplifier (EG&G 7260). The syringe pump allows for flow rate control within 1 nl/s and the Fluigent pressure source has a resolution and a stability of 0.5 mbar. A Labview program is used to synchronize the image with the conductivity measurements.

The conductivity measurements are carried out with a lock-in amplifier as an impedance meter. Calibration experiments are performed with single microchannels filled with NaCl solutions. The applied voltage frequencies were varied between 1 to 30kHz and the amplitudes ranged between 50mV and 100mV. We compared our experimental results to the standard model, based on the Randles cell [33]. The Randles cell includes the double layer capacity C_{DL} , the electrolyte resistance R_b and a charge-transfer resistance R_{ct} . A series of test experiments convincingly showed that for frequencies larger than $f_c = 10/(R_b C_{DL})$, the contribution of the capacitances can be neglected and a pure (within 1%) ohmic behavior was obtained. Consequently, throughout the experiment, we used with frequencies above f_c . In practice, we estimated the cross-over frequency f_c prior

to running the experiment in each case so as to identify suitable measurement conditions.

The micromodels used in this work are shown in Fig. 2.

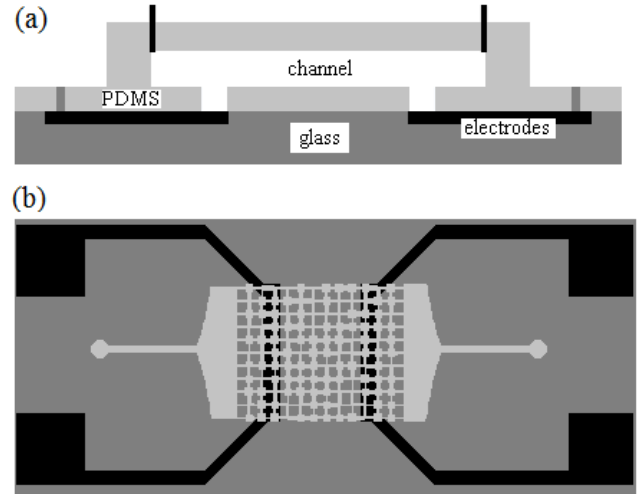


FIG. 2. Microsystem. (a) Side view showing the connection between electrodes and microchannels through the cavities in a bottom PDMS layer. (b) Top view showing the network and the geometries of inlet/outlet channels.

The micromodels consist of two parts: an upper part made of PDMS – forming the network channels and a lower part, that includes glass slide covered with gold electrodes and coated with a thin PDMS layer.

The upper part of the micromodels was made by using a conventional soft-lithography technique [34,35,36]. The bottom part involves a less conventional microfabrication process: in this process, chromium (thickness: 100 nm) and gold (thickness: 100 nm) layers were deposited on clean glass slides using electron beam evaporation and patterned using standard lithography and wet etching techniques. Then PDMS mixed with 20% of heptane, was spin-coated at 3000 RPM for 40 s to produce a 10 micrometer high uniform layer; this layer was cut manually (using blades) to expose the electrodes to the working fluid (seeFig2(b)).

In a first series of experiments, we used an oxygen plasma treatment of PDMS to assemble the two parts of micromodel [37]. In such conditions, the network is hydrophilic (typical water-contact angles are around 10°) and “water-wet” (i.e. oil/water systems show contact angles on the order of 60°). To obtain lipophilic microsystems, we simply used the same technique, but we baked the system in an oven for two days at a temperature

of 90° . In such conditions the contact angle of oil with respect to water is 30° - 40° for water/oil systems. We thus have in this case an “oil wet” material.

We also prepared networks with patterned wettability, using UV-initiated graft polymerization of poly(acrylic acid) through a UV opaque mask. The technique is fully described in [38]. In short, the following protocol was used: the microfluidic system was imbibed with a benzophenone (BP) photo initiator. A solution of 10 wt% BP in acetone was flooded through the microsystem for 10 minutes. In the next step the system was dried in vacuum and filled with 20wt% poly (acrylic acid) solution in distilled water. This solution was degassed for several hours before being used. In the following step the microsystem was exposed to UV through an ink-printed foil mask. The time of exposure was fixed to 5 minutes and the lamp power was set to 32mW/cm^2 . Additionally, a 365 nm band-pass filter was added to the optical path. In the last step the microsystem was cleaned with ethanol for 10 minutes.

An example of an experiment illustrating this technique is represented in Fig. 3.

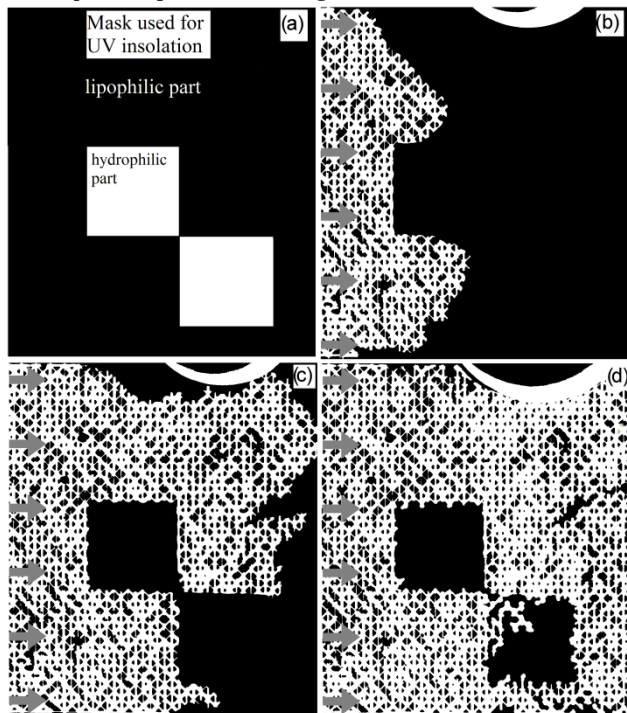


FIG. 3. The images of oil (white) invasion from left to right in a microsystem (black) initially filled with water (black). The wettability in the microsystem is patterned with a mask (a): the black zones of the mask are left untreated (lipophilic) while the white zones are treated (hydrophilic). (b)(c)(d): Oil injected from left to right at following times, in systems initially filled with water (b) $t=135\text{s}$; (c) $t=152\text{s}$; (d) $t=291\text{s}$;

The lipophilic microsystem is treated through the mask shown in Fig. 3(a). Oil invades the microsystem under a constant flow rate. As expected, the lipophilic zones are first invaded (Fig. 3(b) and (c)) and then, when increasing the pressure again, oil eventually invades the hydrophilic squares as well (Fig. 3(d)).

We also performed control experiments showing the imbibition of oil in fully lipophilic networks (Appendix B).

Square lattice and triangular lattice networks are used, with two different electrode orientations: parallel to the mean flow direction and normal to the mean flow direction (see Fig. 4). In all cases, the microchannel height is $80\text{ }\mu\text{m}$ and the distance between the electrodes is 1.3 cm. Different channel-size distributions are considered. The characteristics of the square lattice networks we consider are listed in Table I and of triangular lattice network are listed in Table II.

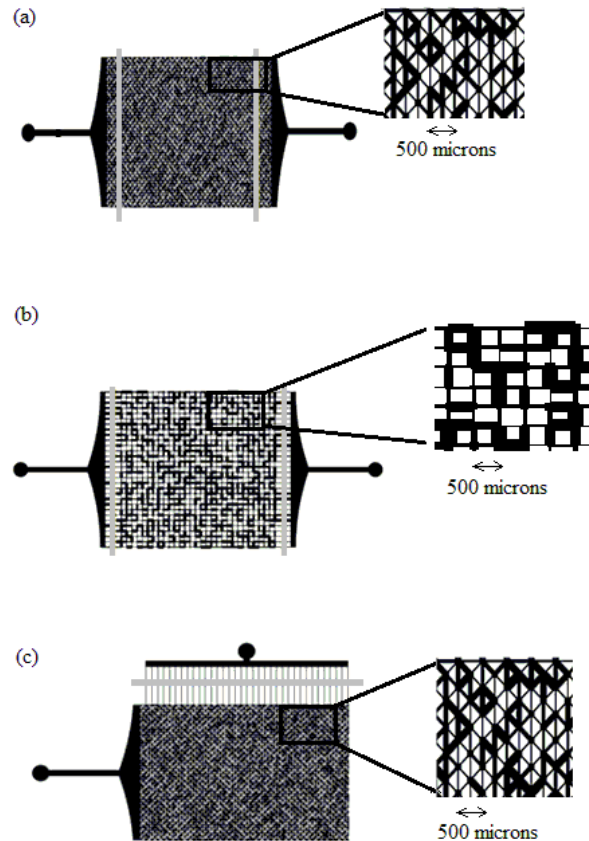


FIG. 4. Networks used in the experiments: (a) triangular network with electrodes placed perpendicular to the flow, (b) square network with electrodes placed perpendicular to the flow and (c) triangular network with electrodes placed parallel to the flow.

TABLE. I. Geometrical parameters of the square networks.

Class (ducts)	1	2	3	4	5
Width (microns)	50	70	110	210	310
Fraction %	20	20	20	20	20

Class (nodes)	1	2	3
Width (microns)	110	130	210
Fraction %	30	50	20

TABLE. II. Geometrical parameters of the triangular networks.

Class (ducts)	1	2	3	4	5
Width (microns)	70	95	125	150	180
Fraction %	15.2	22.2	25.2	22.2	15.2

All nodes are: 130 microns.

The mask controlling the wettability patterning of our systems is shown in Fig. 4. It is composed of squares, 1.5 mm wide, distributed randomly and covering 20% of the surface of the network.

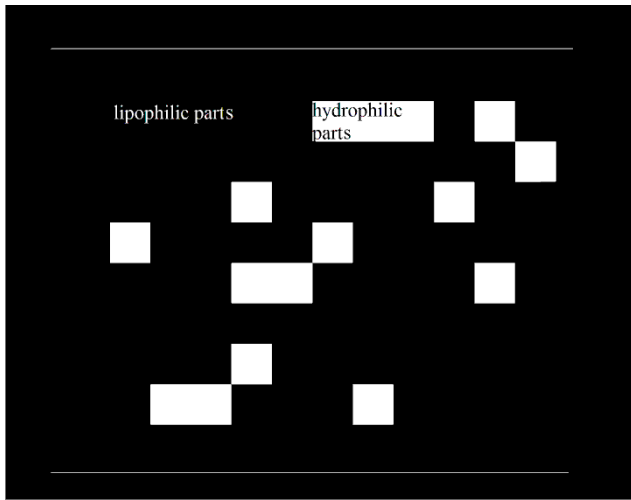


FIG. 5. Mask used in the experiments for wettability patterning. The transparent squares (1.5mm in sides are distributed randomly). The transparent zones define the hydrophilic regions of the microfluidic network.

Throughout our experiments, two different solutions are used: Solution1 and Solution2. Solution1 is a solution of NaCl in deionized water with a concentration

of 30 g/liter and Solution2 is a solution of Methylene Blue die in deionized water with concentration 40 gram/liter.

Three different fluids are used as the nonconductive phases: Hydroseal G 232 H purchased from Total, Mineral oil 5904 purchased from Sigma-Aldrich, and air.

Solution1 is used together with oils and the Solution2 together with air.

For all types of networks (hydrophilic, lipophilic, and heterogeneous wetting) the experimental protocol we apply is the following: the microsystem is initially saturated with a conductive fluid (Solution 1 or 2). The nonconductive fluid (air or oil) is then injected into the network. During the invasion process, the conductivity measurements and the fluid displacements are simultaneously recorded.

Concerning the injection of the invading phase into the initially water filled network, we consider three different methods:

- 1) Constant flow rate injection with the syringe pump.
- 2) Stepwise injection driven by pressure.
- 3) Injection performed at fixed pressure.

In order to facilitate image processing, the gray-scale images obtained in the video are converted to black and white. The value of the corresponding threshold is adjusted in each case, using reference situations where the system is filled with known liquids.

Box-counting fractal dimensions [39] characterizing the displacement patterns that develop when the invading fluid penetrates the network, are determined experimentally whenever possible. In brief, the domain (of size L) is covered with δ^2 boxes of size L/δ . The number of boxes enclosing the invaded fluid is then determined as a function of δ . We checked that this number grows as $N \approx \delta^{D_f}$ where D_f is the fractal dimension of the system.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Experiments in hydrophilic networks (Drainage)

Typical drainage experiments are shown in Fig. 6. In such experiments, the stepwise pressure procedure, or injection at fixed pressure is used and air is injected from left to right. We typically observe fronts (see Fig. 6(a) and 6(b)), characteristic of capillary fingering regimes. Above some time, the air/water front percolates through the network in parallel to the flow direction. In this process, many clusters of trapped conductive fluid are left behind the front (see Fig. 6(c)) forming random patterns. We find that the box counting fractal dimension of such patterns is $D_f^{(c)} = 1.88 \pm 0.04$.

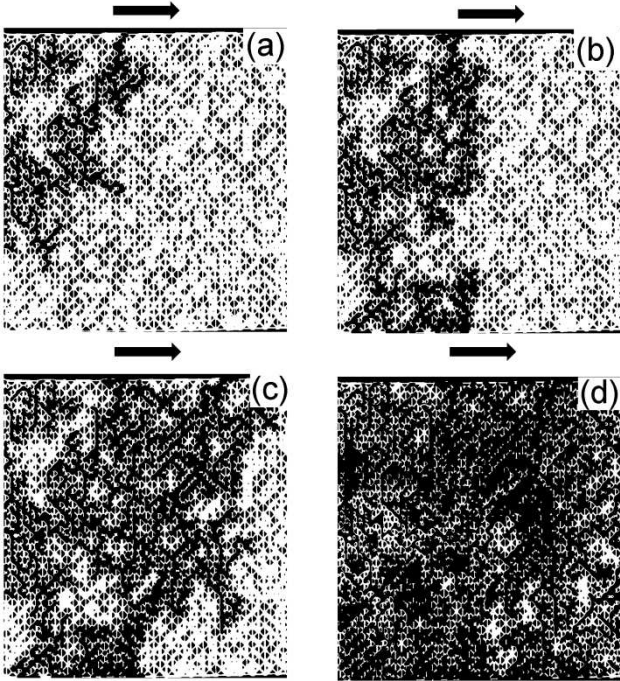


FIG. 6. The images of drainage experiments performed in a triangular network with electrodes placed parallel to the flow with an increasing pressure air injection (17mbar-100mbar). The inlet is placed on the left side and the outlet is on the right side. The invading phase (air) and PDMS have a black color, water is white. The injection is performed from left to right: (a) Air front enters in the network. $S_w^{\text{triangular}} = 88\%$ (b) Air percolates in the direction perpendicular to the front at: $S_w^{\text{triangular}} = 74\%$ (c) Air percolates in the direction parallel to the front at: $S_w^{\text{triangular}} = 50\%$ (d) Air displaces the conductive fluid connected to the outlets and “trapped” conductive fluid: $S_w^{\text{triangular}} = 1\%$.

Figure 7 shows conductivity measurements for the drainage experiments of Fig. 6 and Fig. 8 shows it for similar experiments performed with square networks. In

all cases, the electrodes are placed perpendicularly to the flow. The average capillary number Ca^{12} of these experiments is $2 \cdot 10^{-7}$. In Figs. 7(a) and 8(a) the conductivity measurement versus conductive fluid saturation is plotted on linear scales and in Fig. 7(b) and Fig. 8(b) experimental data is plotted on log-log scales with S_w minus S_w^{critical} (see below). These additional figures as well as curves corresponding to theoretical models are discussed in more details in Sec. IV. Here we present the experimental data plotted on linear scales.

On Fig. 7(a), the system is initially filled with the aqueous phase and consequently its representative point is located on the upper right corner of the figure. Soon after pressure is applied, a rapid decrease of the conductivity is observed, as water saturation is decreased. This regime holds until the conductivity has collapsed by one order of magnitude or more. Then, a new regime begins where conductivity still decreases as S_w decreases, but at much smaller rates. In between the two regimes, one may define a critical saturation S_w^{critical} which defines the boundary between a fast and a slow decrease of the conductivity. The behavior we describe here is representative of all the situations we investigated. Fig. 7(a) and Fig. 8(a) show two examples, where triangular and square networks are used. In both cases, two regimes hold, separated by a critical saturation. The critical saturation depends on a number of factors, among which is network symmetry, as shown in these figures. In the physical space, careful analysis of the video frames convincingly shows that right at the critical saturation, the nonconductive phase percolates in the direction normal to the electrodes, favoring their mutual isolation. Above the critical saturation, the conductivity is controlled by the channels that are entirely filled with conductive fluid. Below the critical saturation, the conductivity is controlled by the network corners (as suggested by the study of straight channels shown in Appendix A) and thereby reaches much lower levels.

¹² $Ca = q\mu_d / \Sigma\gamma \cos \theta$, where Σ is the cross-sectional area of the sample, μ_d is the viscosity of the displacing fluid, γ is the interfacial tension and $\cos \theta$ is the contact angle of the liquids against PDMS.

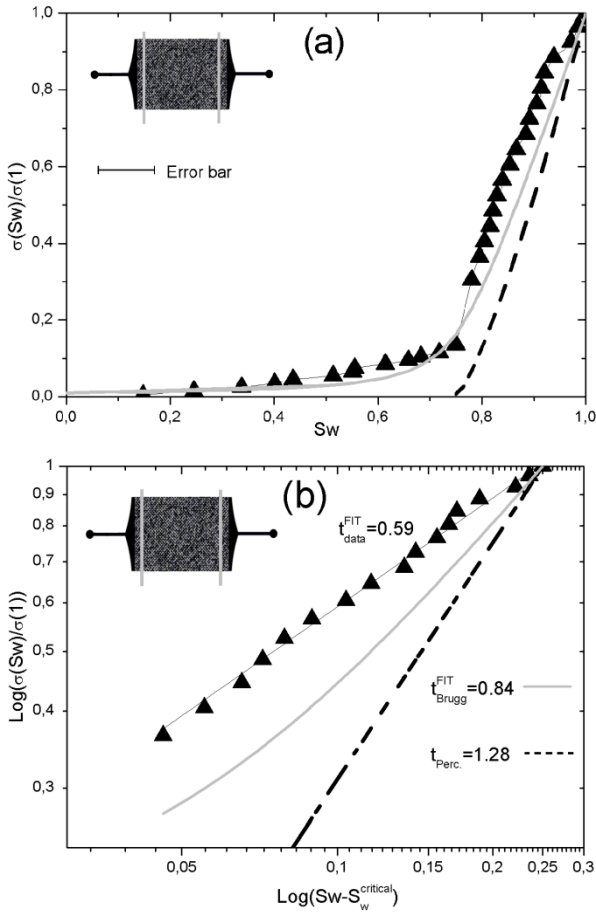


FIG. 7. Relative conductivity as a function of conductive fluid saturation for the drainage experiments on triangular networks with electrodes placed perpendicular to the flow. The error bars in this and following figures correspond to standard deviations estimated by repeating the experiments several times. (a) The data averaged over four experiments on triangular networks is represented by $\blacktriangle$. The dotted black line corresponds to Erwing's theory (Eq. (4)). The solid gray line corresponds to Bruggeman's EMT (Eq. (3)). (b) The data is plotted on a log-log scale with $S_w^{\text{critical}} = 0.75$. On the log-log plot, the measurements are fitted

by a power law: $\sigma = (S - S_w^{\text{critical}})^{t^{\text{FIT}}}$.

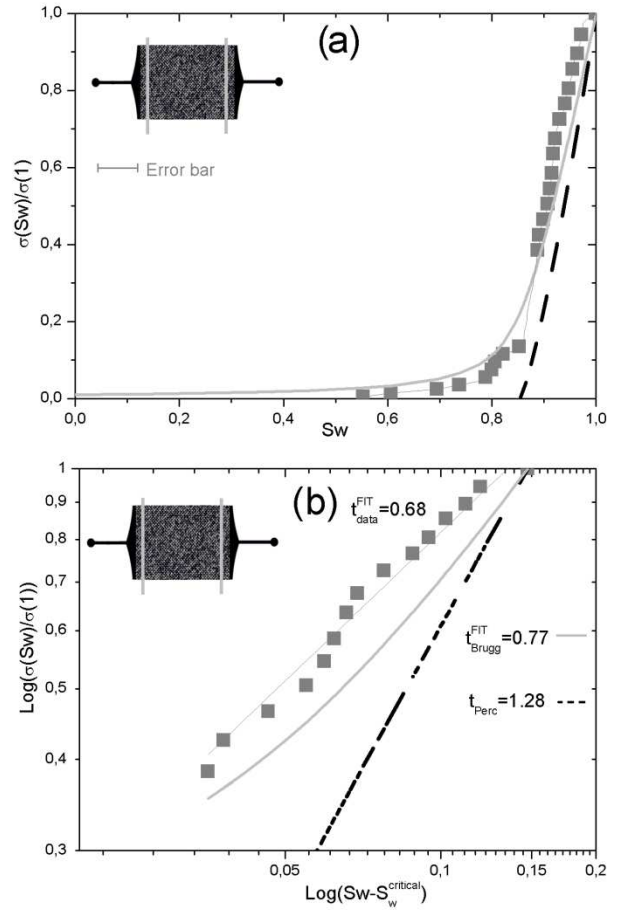


FIG. 8. Relative conductivity as a function of conductive fluid saturation for the drainage experiments on square networks with electrodes placed perpendicular to the flow. (a) The averaged data over four experiments on square networks is represented by $\blacksquare$. The dotted black line corresponds to Erwing's theory (Eq. (4)). The solid gray line corresponds to Bruggeman's EMT (Eq. (3)). (b) The data is plotted on a log-log scale with $S_w^{\text{critical}} = 0.85$. On the log-log plot, the measurements are fitted by a power law: $\sigma = (S - S_w^{\text{critical}})^{t^{\text{FIT}}}$.

Similar features hold for electrodes placed parallel to the flow (see Fig. 9(a)). In this case as well we observe a decrease of $\sigma(S_w)$ until the insulating fluid percolates in the direction parallel to the electrodes, favoring their mutual isolation. In this case however, the critical saturation range is between 35% and 45%. Beyond the percolation threshold, the conductivity of the electrical current is controlled, similarly as in the precedent case, by the aqueous (conductive) solution trapped in the network corners. A similar analysis of the data is performed by using a log-log scales (see Fig. 9(b)).

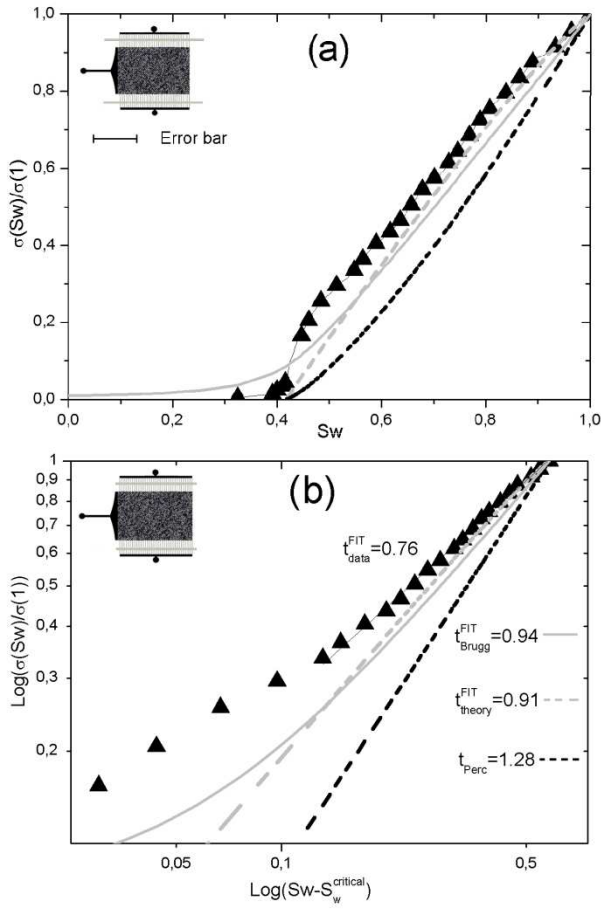


FIG. 9. Relative conductivity as a function of conductive fluid saturation. The averaged data over four drainage experiments on the triangular networks with electrodes placed parallel to the flow is represented by $\blacktriangle$. The dotted black line corresponds to Erwing's theory (Eq. (4)). The solid gray line corresponds to Bruggeman's EMT (Eq. (3)). The dotted gray line corresponds to our theory (Eq. (8)). (a) The data is plotted on a linear scale. (b) The data is plotted on log-log scale with $S_w^{\text{critical}} = 0.42$. On the log-log plot, the measurements are fitted by a power law: $\sigma = (S - S_w^{\text{critical}})^{t^{\text{FIT}}}$.

B. Experiments in network with heterogeneous wetting

The front displacement in triangular networks with heterogeneous wetting was performed by injecting oil at constant flow rates. The capillary number was $Ca \sim 10^{-6}$. In Fig. 10, the wettability pattern and the observed displacements are shown. Oil propagates from left to right without invading the hydrophilic parts (Figs. 10(c-e)). The form of the front and that of the trapped zones of water are strongly correlated with the wettability pattern. The "apparent fingering" that occurs in Fig. 10(d) results in the trapping of conductive fluid in the central part of the network both in hydrophilic and lipophilic zones. This

looks like a "shadow" effect. In Fig. 10(e) oil percolates in both directions and starts to invade the hydrophilic zones connected to the outlets (lateral sides of the network). This invasion process tends to convey the aqueous phase away from these zones (Fig. 10(f)).

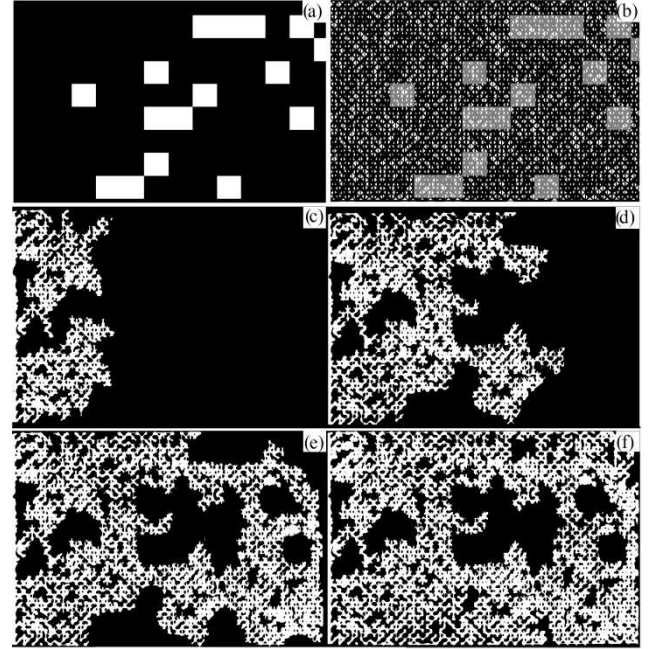


FIG. 10. The photos of oil displacing conductive fluid in a network with heterogeneous wettability. The two squares inside of the network are hydrophilic and the rest of the network is lipophilic. The invading fluid is mineral oil 5904 (white color), the receding fluid (conductive fluid) and PDMS are in black color. The viscosity ratio is $M=15$. (a) The mask used for UV exposure. (b) Wettability in microsystem after the treatment: the hydrophilic zones are in gray font color, the lipophilic are in white font color. (c-e) Oil propagates into lipophilic parts of microsystem: (c) $S_w = 83\%$ (d) $S_w = 67\%$ (e) $S_w = 43\%$. (f) Oil propagates in hydrophilic zones connected to the outlets. $S_w = 30\%$.

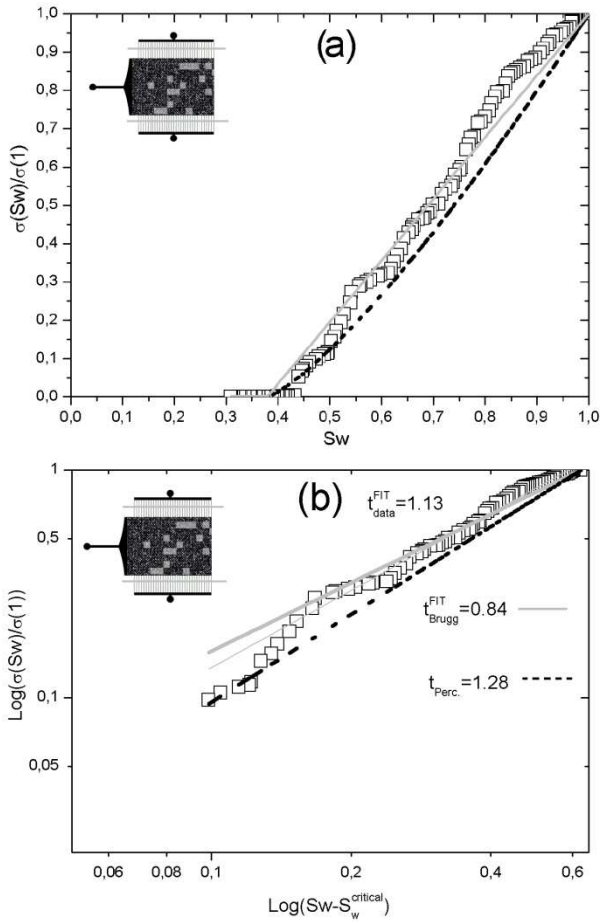


FIG. 11. Relative conductivity as a function of conductive fluid saturation. Data for oil displacing the aqueous phase in networks with heterogeneous wetting, with electrodes placed parallel to the flow. The data is represented by $\square$. The dotted black line corresponds to Erwing's theory (Eq. (4)). The solid gray line corresponds to Bruggeman's EMT (Eq. (3)). (a) Linear scale. (b) Log-log scale with $S_w^{\text{critical}} = 0.44$. The exponents are found by fitting data with $\sigma = (S - S_w^{\text{critical}})^{t^{\text{FIT}}}$.

In Fig. 11 the results of the conductivity measurements of Fig. 10 with heterogeneous wetting are shown. The electrodes are placed parallel to the flow. Similarly to the previous experiments we observe a decrease of $\sigma(S_w)$ with decreasing conductive fluid saturation. The percolation threshold in the direction parallel to the electrodes corresponds to $S_w = 0.44$ (Fig. 9(c)) and at variance with the hydrophilic case the insulation of the electrodes is fully achieved below this threshold. This result indicates an absence of continuous conducting films trapped by the network corners. This feature can be easily explained by noting that such films

would be unstable, owing to the large fraction (80%) of hydrophobic areas present in the network.

IV. THEORY

A. Estimate of the percolation threshold in hydrophilic networks with parallel electrodes

In this section we apply the standard percolation theory (PT) to calculate the value of the percolation threshold in a triangular hydrophilic network with electrodes placed parallel to the flow. In PT the thresholds are derived precisely by analytical methods or by numerical simulations for networks consisting of "idealized" objects - sites and bonds. We suggest that, the invasion of non-wetting fluid studied in this work correspond to site-bond percolation in the triangular network. From this perspective, the channels are considered as bonds and the nodes as sites. The threshold for site-bond percolation in PT is well described by the following empirical relation [40]:

$$\frac{\log p_s}{\log p_{cs}} + \frac{\log p_b}{\log p_{cb}} = 1, \quad (2)$$

where p_s and p_b are the probabilities of the sites and bonds to be conductive and $p_{cs} = 0.5$ [41], $p_{cb} = 0.3473... = 2\sin(\pi/18)$ [42] are the thresholds for site and bond percolations, respectively.

In order to apply this formula to the micromodel saturated with two fluids we need to consider that the channels and nodes do not exhibit idealized geometries. we need also to establish a link between p_s and p_b . We thus proceed along the following steps (similar to Wilkinson [25]):

1. For each pressure (p_{applied}) applied to a nonwetting invading phase we find a corresponding fraction of channels $\phi_{\text{channels}}(p_{\text{applied}})$ and nodes $\phi_{\text{nodes}}(p_{\text{applied}})$ filled with conductive fluid that can potentially be invaded by a nonwetting fluid (Fig. 12). This is done by considering only capillary forces. The condition for a channel or node to be possibly invaded is then $p_{\text{Laplace}} < p_{\text{applied}}$, where p_{Laplace} is the capillary

pressure of the "defending" fluid, calculated with the Laplace law applied to a channel or node with a rectangular cross section. According to [43]:

$p_{\text{Laplace}} = 2\gamma\left(\frac{1}{h} + \frac{1}{d}\right)$, where γ is the surface tension between two fluids, h is the height of the channels and nodes, which is constant, and d is the width taken for each class of channels from Table 1.

2. We find $p_{\text{applied}}^{\text{critical}}$ such that the inequality Eq.(2) is

satisfied, assuming that $p_b = \varphi_{\text{channels}}(p_{\text{applied}})$ and $p_s = \varphi_{\text{nodes}}(p_{\text{applied}})$. We consider that at this particular $p_{\text{applied}}^{\text{critical}}$ (see Fig. 12) the nonwetting fluid percolates and invades all the nodes and channels with $p_{\text{Laplace}} < p_{\text{applied}}^{\text{critical}}$.

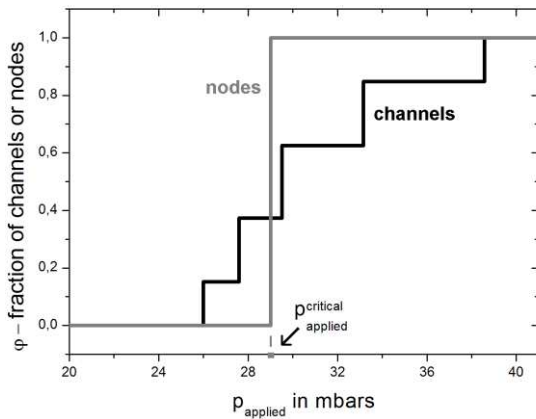


FIG. 12. Fractions of channels and nodes, which can be invaded as function of p_{applied} for Table 1. For nodes $\varphi_{\text{nodes}}(p_{\text{applied}})$ is the gray solid line and for channels $\varphi_{\text{channels}}(p_{\text{applied}})$ is the black solid line $p_{\text{applied}}^{\text{critical}} = 29,01\text{mbar}$.

3. We calculate the volume fraction of invaded channels and nodes by taking into account the volumes of different classes of channels. The solution of Eq. (2) for pore-size distribution according to Table I leads to:

$$S_{\text{wThCalc}}^{\text{triangular}} = 0.31$$

The corresponding mean measured value at the central part of the network is:

$$S_{\text{wThMeasured}}^{\text{triangular}} = 0.35$$

The value of the measured thresholds is in good agreement with the one calculated according to the standard percolation theory. The value of the measured threshold is slightly higher (probably due to trapping phenomena, a feature neglected in the calculations).

B. Comparison between theory and experiments above and below the percolation threshold in hydrophilic networks

1. Comparison with Bruggeman's effective medium theory

In this section we compare our observations to Bruggeman's standard effective medium theory [9] and Erwing's model [19] derived from the continuum percolation theory.

Bruggeman proposed an expression for a material consisting of spherical multicomponent inclusions with different arbitrary conductivities [9]:

$$\sum_{i=1}^n \delta_i \frac{\sigma_i - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_i + \left(\frac{1}{L_i} - 1\right)\sigma_{\text{eff}}} = 0, \quad (3)$$

where δ_i is the fraction of the i^{th} component, σ_i its conductivity, L_i is the depolarization factor of spherical inclusions and σ_{eff} is the effective conductivity of the medium that we are interested to calculate. We may apply this model by considering three phases:

- The microchannels filled with conductive solution with volume fraction $\delta_1 = \phi S_w$ and conductivity σ_1 .
- The microchannels filled with nonconductive fluid and retained conductive fluid with volume fraction $\delta_2 = \phi(1 - S_w)$ and conductivity $\sigma_2 = 0.01\sigma_1$ for hydrophilic networks and $\sigma_2 = 0$ for patterned hydrophobic networks.
- The PDMS as a third phase with volume fraction $\delta_3 = 1 - \phi$ and conductivity $\sigma_3 = 0$.

In line with the work of McLachlan [44] we chose the values of depolarization factors L_1, L_2 as constants defined by percolation threshold, i.e. critical volume of conductive fluid $S_w^{\text{critical}} \phi$. This implies that [44]:

$$\sigma_{\text{eff}}(S_w = S_w^{\text{critical}}, \sigma_2 = 0, L_1 = L_2) = 0 \quad (4)$$

Unlike in the work of McLachlan's work we have a third phase (PDMS) with constant volume fraction. Inspired by [45] we fix the depolarization of this phase to $L_3 = 0.5$. Combined with Eq. (4) we obtain the following condition for $L = L_1 = L_2$:

$$2(1-\phi)L^2 + (\phi-2)L + S_w^{\text{critical}}\phi = 0 \quad (5)$$

The results obtained with such L_i are plotted in figures 7-9 and 11 in gray solid lines. The model is in very good agreement with the experimental results obtained in the triangular networks with perpendicular electrodes below and above the percolation threshold (see Fig. 7-8). In networks with parallel electrodes the agreement is satisfactory below the percolation threshold (see Fig. 9). In these triangular networks Bruggeman's model fails to predict the conductivity near the threshold, which is indeed consistent with the nature of the theory we considered [46,45].

2. Comparison with Ewing's continuum percolation theory

Ewing et al. [19], using continuum percolation theory, determined the expression of the effective conductivity, using a model devised to mimic partially water-saturated rocks:

$$\sigma = a \sigma_b \left(\frac{\phi(S_w - S_w^{\text{critical}})}{1 - \phi S_w^{\text{critical}}} \right)^\mu \quad (6)$$

where σ_b is the conductive fluid conductivity, S_w^{critical} is the critical conductive fluid saturation (percolation threshold), μ is the universal conductivity exponent depending on the space dimension and a is the constant controlled by the boundary condition. We applied this model to our experiments carried in hydrophilic networks, using the two-dimensional exponent $\mu = 1.28$ [47]. The

corresponding curves are represented in figures 7-9 and 11, using black dotted lines in linear and logarithmic coordinates. By using experimental threshold values, one obtains an acceptable agreement for both parallel and perpendicular electrode geometries below the percolation of the nonconductive phase.

Above percolation this model fails to describe the experimental results by predicting a zero conductivity.

3. A new model based on Invasion percolation model

We propose here a specific model for determining the temporal evolution of the conductivity of the network in the particular case of drainage, with electrodes parallel to the flow. We consider a range of saturations lying above the percolation threshold, and assume that the conductivity includes two contributions, one related to the presence of the conductive fluid ahead of the front, and the other controlled by the insulating clusters left behind the front as it moves forward. Thus we have:

$$\sigma = (L - \langle x \rangle) / L + (\sigma_2 / \sigma_1) (\langle x \rangle / L) \quad (7)$$

in which σ_1 and σ_2 are respectively the conductivities of the conductive fluid and of the insulating clusters consisting of channels filled with nonconductive fluid, σ is the relative conductivity of the network and $\langle x \rangle$ is the average position of the front. Let us call the volume of the insulating cluster S_{cl} . We then have the following relation [48]:

$$S_{cl} = C_0 \langle x \rangle^{D_f - 1}, \quad (8)$$

where D_f is the fractal dimension of the invading cluster and C_0 is a constant. Using Eq. (8) we find:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{C_0} (S_{cl})^{\frac{1}{D_f - 1}} = \frac{1}{C_0} (1 - S_w)^{\frac{1}{D_f - 1}}, \quad (9)$$

For the sake of calculating the conductivity we suppose a flat front. We must have $S_w = S_w^{\text{threshold}}$ for $\langle x \rangle = L$, which implies:

$$C_0 = \frac{L}{(1 - S_w^{threshold})^{\frac{1}{D_f - 1}}}$$

Finally, by replacing $\langle x \rangle$ with its expression inferred from Eq. (7), we obtain:

$$\sigma = 1 - \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) \left[\frac{(1 - S_w)}{(1 - S_w^{threshold})} \right]^{\frac{1}{D_f - 1}}, \quad (10)$$

We calculated the expression (8) with $D_f = 1.88$ [39],

using $S_{wThCalc}^{triangular} = 0.42$ the empirical value of the

percolation threshold, taking $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 10^{-2}$ (which takes into

account the existence of conducting films in the insulating cluster (see Appendix A). The result is plotted in Fig. 9. Except very close to the threshold, good agreement with experimental data is obtained, without any adjustable parameter. The approach that we propose here may thus be useful to determine the conductivity in the specific case of drainage, using parallel electrodes. In the case of perpendicular electrodes, the calculation should proceed differently. Note that the origin of the success of the model is that we take the geometry of the flow pattern (i.e., the front shape and the clusters left behind it) into account. It thus incorporates both theoretical and experimental inputs.

4. Comparing conductivity measurements with models in the case of networks with heterogeneous wettability

Although there does not exist any attempt to model the conductivity in networks with patterned wettability at the moment, it is still instructive to carry out a comparison of the experimental findings with existing models, in order to appreciate the gap that at the moment separates experiments from theory. We first consider the mean field theory (Eq. 3) with $\sigma_2 = 0$ and $S_w^{critical} = 0.44$, the experimental value of the threshold (the corresponding curve is plotted in Fig. 11 (a-b)). This leads to a satisfactory agreement. A similar exercise can be performed with Ewing's model. One obtains the curve plotted in Fig. 11(a-b) (see the black dotted line) and good agreement is obtained.

The conclusion of this part is that, surprisingly, the existing models satisfactorily represent the conductivity measurements made with heterogeneous wettability.

V. CONCLUSION

One may summarize the results of the present work:

- 1) In all studied cases, the evolution of the conductivity with the saturation is not governed by a power law, but clearly reveals the presence of a percolation threshold defining two regimes - above and below the threshold. This behavior is observed for all cases, for all the network/electrode geometries and wetting properties we investigated and consequently is likely to reflect a genuine behavior of the conductivity in microfluidic "2D" networks.
- 2) In most studied cases, existing models - based on percolation theory or on mean field approach - provide predictions in semi-quantitative agreement with the experiments. This suggests that, despite the complexity of these systems, using very simple models can be envisaged to characterize the physics of the system. This may be taken as an encouraging result for the development of new models of these systems. Nonetheless, there is no universal model at the moment that captures the physics of all the situations, suggesting that case-by-case studies may eventually impose themselves as the only methodology for producing accurate descriptions of the situations we considered.
- 3) Our results are consistent with measurements carried out for decades with three-dimensional samples of porous media. The key point is that in such systems, owing to topological reasons - high pore connectivity [49] and large variation of pore sizes [50], the threshold is very low in terms of water saturation. And in particular, Archie's law completely neglects this feature. Nonetheless, conceptually, the percolation threshold should not be overlooked and modeling improvements should take this aspect into account. Note that this idea has been pushed forward by several investigators over the last few years.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by Schlumberger. The authors are especially grateful to Professor R. Lenormand for useful discussions, as well as we thank Doctors F. Monti, Y. Hennequin and Professor H. Willaime for many helpful discussions.

APPENDIX A: CONDUCTIVITY MEASUREMENTS PERFORMED IN STRAIGHT MICROCHANNELS

We measured the conductivity of simple hydrophilic microfluidic channels filled with a conductive fluid (Solution1) and nonconductive fluids (air or oil). The results of these measurements were compared with a theoretical model. In this model, we suppose that a cross section of a bubble consists of circular edges and film in between as shown in Fig. 13. Neglecting end effects, we obtain the following expression for the resistance of a static bubble of size L :

$$R_{\text{calculated}} = \rho_{\text{electrolyte}} \frac{L_{\text{bubble}}}{r^2(4-\pi) + b*d}, \quad (11)$$

where $r(h, d) = \frac{d+h}{4-\pi} - \sqrt{\left(\frac{d+h}{4-\pi}\right)^2 - \frac{d*h}{4-\pi}}$ is the arc radius [51], d is the width and h is the height of the channel, $\rho_{\text{electrolyte}}$ is the resistivity of conductive fluid, L_{bubble} is the length of the bubble measured optically, and b is the thickness of the thin film determined by the roughness of the bottom of microsystem (200nm).

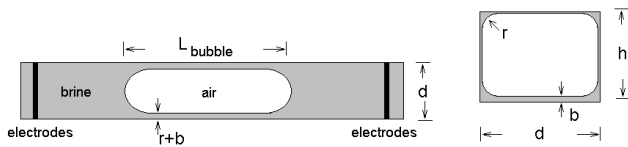


FIG. 13. Geometry of a droplet(bubble) of nonwetting fluid in a microchannel filled with wetting fluid.

The results for various droplets sizes in channels with different aspect ratios are shown in Fig. 14. The

difference between the predicted and measured values does not exceed 15%.

These experiments suggest that the straight hydrophilic channel filled with a conductive fluid is one order of magnitude more conductive than the one filled with the same fluid and a bubble(drop) of nonconductive fluid. The most important contribution (95%) originates from the water trapped in the corners.

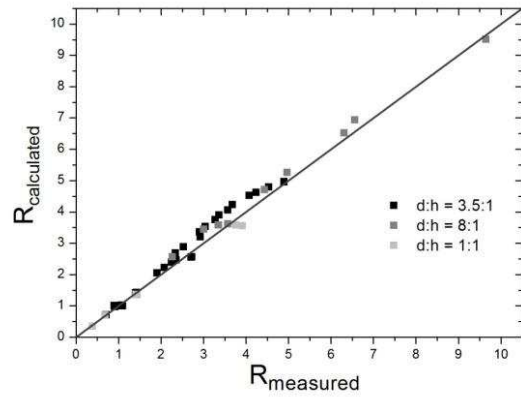


FIG. 14. The plot of experimental and theoretical values of resistances in $M\Omega$ of channels filled with Solution1 and a droplet (bubble) of nonconductive phase. The channels have different aspect ratios.

APPENDIX B: OIL IMBIBITION IN LIPOPHILIC NETWORK

The conductive fluid displacement in lipophilic triangular networks by oil was performed by injecting oil at constant flow rates with capillary numbers in a range $Ca \sim 10^{-5}$ - 10^{-4} , operating in the so-called low capillary forced-imbibition regime [28]. The progression of conductive fluid displacement by oil in one of the experiments is shown in Figure 15.

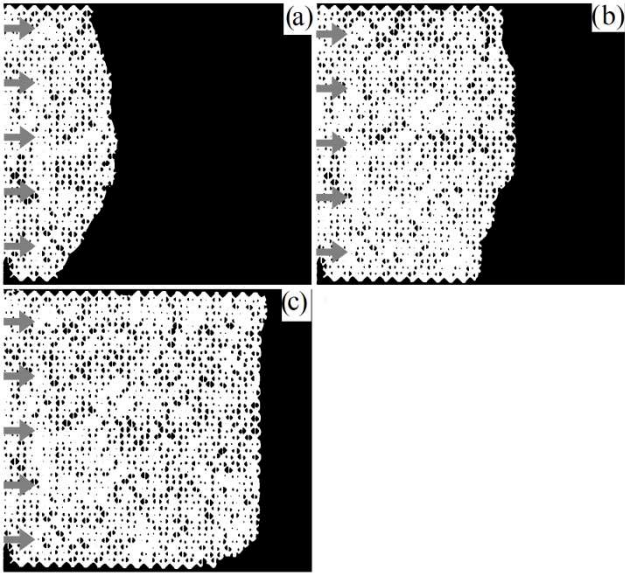


FIG. 15. The photos of imbibitions experiments. The invading fluid is mineral oil 5904 (gray color), the defending fluid is conductive fluid (black color). The PDMS is also in black. The viscosity ratio is $M=15$ (a-c) Oil imbibes the network of microsystem: (a) $S_w = 68\%$ (b) $S_w = 36\%$ (c) $S_w = 15\%$.

As expected, the oil front is compact and a drastic contrast in flow pattern with hydrophilic and heterogeneous wetting networks is observed.

REFERENCES

1. G. E. Archie, The electrical Resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. **Petroleum Transactions of the AIME**, 146, 1942, p. 54-62.
2. P.F. Worthington, An Electrical Analog Facility for Hydrocarbon Reservoirs. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas**, 9-12 October 2005.
3. M. Han, S. Youssef, S. Rosenberg, M. Fleury, P. Levitz, Deviation from Archie's law in partially saturated porous media: Wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. **Phys. Rev. E**, 79, 3, 2009.
4. J. Z. Wei, O. B. Lile, Influence of wettability on two- and four-electrode resistivity measurements on berea sandstone plugs. **SPE Formation evaluation**, 1991, p. 470-476.
5. S. A. Sweeney, H. Y. Jr. Jennings, Effect of wettability on the electrical resistivity of carbonate rock from a petroleum reservoir. **J. Phys. Chem.**, 64, 1960, p. 551-553.
6. D. E. Stillman, R. E. Grimm, S. F. Dec, Low-Frequency Electrical Properties of Ice-Silicate Mixtures. **J. Phys. Chem. B**, 114, 2010, p. 6065-6073.
7. L. Liu, Y. Yang and Y. Zhang, A study on the electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube aqueous solution. **Physica E**, 24, 2004, p. 343-348.
8. P. N. Sen, C. Scala and M. H. Cohen, A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads. **Geophysics**, 46, 5, 1981, p. 781-795.
9. D. A. G. Bruggeman, Calculation of various physics constants in heterogenous substances. I. Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances. **Ann. Phys.**, 24, p. 636-664, 1935.
10. W. R. Tinga, W. A. G. Voss, D. F. Blossey, Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory. **J. Appl. Phys.**, 44, 9, p. 3897-3902, 1973.
11. D. Stroud, Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. **Phys. Rev. B**, 12, 8, p. 3368-3373, 1975.
12. B.J. Last, D.J. Thouless, Percolation theory and electrical conductivity. **Phys. rev. Lett.**, 27, 25, 1971, p. 1719-&.
13. A. Okazaki, K. Horibe, K. Maruyama, and S. Miyazima, Experimental study of critical exponents of electrical conductivity in a two-dimensional continuum percolation system. **Phys. Rev. E**, 61, 6, p. 6215-6218, 2000.
14. S. Weigert, H.-F. Eicke, W. Meier, Electric conductivity near the percolation transition of a nonionic water-in-oil microemulsion. **Phys. A**, 242, 1-2, p. 95-103, 1997.
15. B. Abeles, H. L. Pinch, J. I. Gittleman, Percolation conductivity in W-Al₂O₃ granular metal films. **Phys. Rev Lett.**, 35, p. 247-250, 1975.
16. M. H. Cohen, Percolation conductivity in granular metal films. **Phys. Rev. B**, 17, 12, p. 4555-4557, 1978.
17. R. J. Shankland, H. S. Waff, Conductivity in fluid-bearing rock. **J. Geophys. Res.**, 79, p. 4863-4871.

18. B. Berkowitz, I. Balberg, Percolation theory and its application to groundwater hydrology. **Water Resour. Res.**, 29, p. 775-794, 1993.
19. R. P. Ewing, A. G. Hunt, Dependence of the electrical conductivity on saturation in real porous media. **VADOSE ZONE JOURNAL**, 5, n. 2, 2006. 731-741.
20. B. Kozlov, M. Laguës, Universality of 3D percolation exponents and first-order corrections to scaling for conductivity exponents. **Phys. A**, 389, p. 5339-5346, 2010.
21. D.G. Zhou, S. Arbabi, E.H. Stenby, A percolation study of wettability effect on the electrical properties of reservoir rocks. **TRANSPORT IN POROUS MEDIA**, 29, 1, p. 85-98, 1997.
22. B. Montaron, Connectivity Theory - A New Approach to Modeling Non-Archie Rocks. **PETROPHYSICS**, 50, 2, p. 102-115, 2009.
23. E. Toumelin, C. Torres-Verdín, S. Devarajan and B. Sun, An integrated pore-scale approach for the simulation of grain morphology, wettability, and saturation-history effects on electrical resistivity and NMR measurements of saturated rocks. **International Symposium of the Society of Core Analysts held in Trondheim, Norway, 12-16 September 2006**, p. 1-12.
24. K.-W. Wang, J.-M. Sun, J.-T. Guan, D.-W. Zhu, A percolation study of electrical properties of reservoir rocks. **Physica A**, 380, p. 19-26, 2007.
25. D. Wilkinson, J. F. Willemsen, Invasion percolation: a new form of percolation theory. **J. Phys. A: Math. Gen.**, 16, p. 3365-3376, 1983.
26. R. Lenormand, C. Zarcone, Invasion Percolation in an Etched Network: Measurement of a Fractal Dimension. **Phys. Rev. Lett.**, 54, 20, p. 2226-2229, 1985.
27. R. Lenormand, E. Touboul, C. Zarcone, Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. **J. Fluid. Mech.**, 189, p. 165-187, 1988.
28. O. Vizika, D. G. Avraam, A. C. Payatakes, On the role of the viscosity ratio during low-capillary-number forced imbibition in porous media. **J Colloid Interface Sci**, 165, p. 386-401, 1994.
29. D. G. Avraam, A. C. Payatakes, Flow regimes and relative permeabilities during steady-state two-phase flow in porous media. **J. Fluid Mech.**, 293, p. 207-236, 1995.
30. I. N. Tsimpanogiannis, Y. C. Yortsos, S. Poulou, N. Kanellopoulos, A. K. Stubos, Scaling theory of drying in porous media. **Phys. Rev. E**, 59, 4, p. 4353-4365, 1999.
31. C. U. Hatiboglu, T. Babadagli, Pore-scale studies of spontaneous imbibition into oil-saturate porous media. **Phys. Rev. E**, 77, 066311, 2008.
32. D. Crandall, G. Ahmadi, M. Ferer, D. H. Smith, Distribution and occurrence of localized-bursts in two-phase flow through porous media. **Physica A**, 388, p. 574-584, 2009.
33. J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions Faraday Soc.**, 1, p. 11-19, 1947.
34. Y. Xia, G. M. Whitesides, Soft lithography. **Annual Review of Materials Science**, 28, p. 153-184, 1998.
35. J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schuelle, G. M. Whitesides, Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). **ELECTROPHORESIS**, 21, 1, p. 27-40, 2000.
36. P. TABELING, **Introduction to Microfluidics**. [S.l.]: Oxford University Press, 2005.

37. D. C. Duffy, J. C. McDonald, J. Cooper, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, G. M. Rapid, prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). **Analytical Chemistry**, 70, p. 4974-4984, 1998.
38. M. H. Schneider, H. Willaime, Y. Tran, F. Rezgui, and P. Tabeling, Wettability Patterning by UV-Initiated Graft Polymerization of Poly(acrylic acid) in Closed Microfluidic Systems of Complex Geometry. **Anal. Chem.**, 82, 21, p. 8848-8855, 2010.
39. M. Ferer, G. S. Bromahal, D. H. Smith, Fractal dimension and avalanches of invasion percolation: the effect of aspect ratio. **Physica A**, 334, p. 22-38, 2004.
40. M. Engelman and R. Yanuka, Bond-site percolation: empirical representation of critical probabilities. **J. Phys A: Math. Gen.**, 23, 7, p. L339, 1990.
41. M. F. Sykes, J. W. Essam, Some Exact Critical Percolation Probabilities for Bond and Site Problems in Two Dimensions. **Phys. Rev. Lett.**, 10, 1, p. 3-4, 1963.
42. M. F. Sykes, J. W. Essam, Exact critical percolation probabilities for site and bond problems in two dimensions. **J. Math. Phys.**, 5, 8, 1964.
43. R. Lenormand, C. Zarcone and A. Sarr, Mechanism of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. **J. Fluid Mech.**, 135, p. 337-351, 1983.
44. D.S. McLachlan, M. Blaszkiewics, and R.E. Newnham, Electrical resistivity of composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, 73, 1990.
45. C.G. Granqvist, O. Hunderi, Conductivity of inhomogeneous materials: Effective-medium theory with dipole-dipole interactions. **Phys. Rev. B**, 18, 4, p. 1554-1560, 1978.
46. S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction. **Rev. Mod. Phys.**, 45, 4, p. 574-588, 1973.
47. B. Derrida, J. Vannimenus, A transfer matrix approach to random resistor networks. **J. Phys. A: Math. Gen.**, 13, p. L557-L564, 1982.
48. M. Ferer, G. S. Bromhal, D. H. Smith, Spatial distribution of avalanches in invasion percolation: their role in fingering. **Physica A**, 311, 2002. 5-22.
49. J.W. Gleesona, D.E. Woessner, Three-dimensional and flow-weighted NMR imaging of pore connectivity in a limestone. **Magnetic Resonance Imaging**, 9, 5, p. 879-884, 1991.
50. A. J. Katz, A. H. Thompson, Fractal Sandstone Pores: Implications for Conductivity and Pore Formation. **Phys. Rev. Lett.**, 54, 12, p. 1326-1328, 1985.

5.2 Des résultats expérimentaux complémentaires

5.2.1 Des évidences optiques de transition de percolation et de reproductibilité des expériences

La transition de percolation et la mesure de la conductivité

Ci-dessous, sur la figure 5.1, nous montrons les mesures de conductivité correspondantes à la figure 6 de l'article.

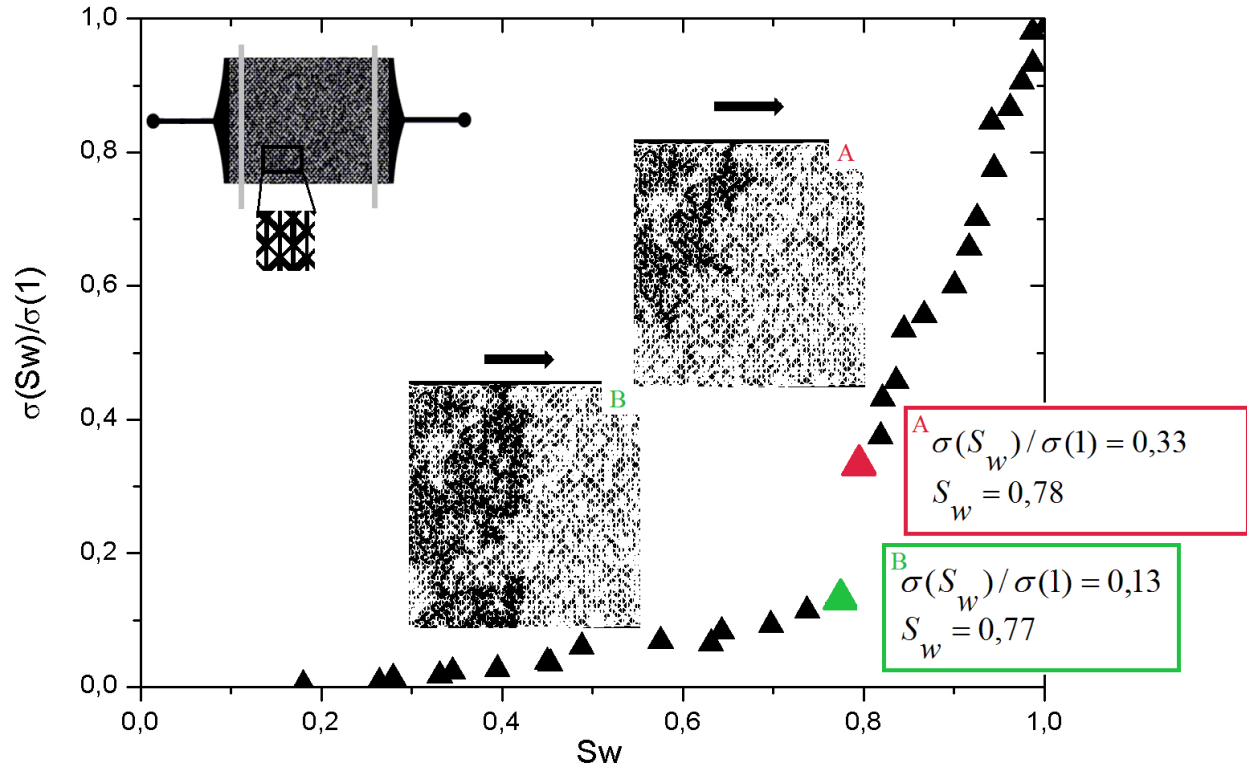


FIGURE 5.1 - La mesure de la conductivité sur un réseau triangulaire avec les électrodes perpendiculaires à l'écoulement. Les images A et B sont nommées dans l'ordre chronologique.

Cette figure illustre le point important évoqué dans l'article. En effet comme nous l'avons rapporté, nous constatons la diminution brusque de la conductivité lorsque la phase non conductrice percole entre les deux électrodes. Entre les points A et B la conductivité diminue de 2,5 fois pour une différence de 0,01 de la saturation. Ce type de transition (c'est à dire lorsque la phase non conductrice percole dans la direction parallèle aux électrodes) est observée dans chaque expérience. Voici toutes les mesures de conductivité obtenues sur des réseaux triangulaires avec des électrodes perpendiculaires à l'écoulement:

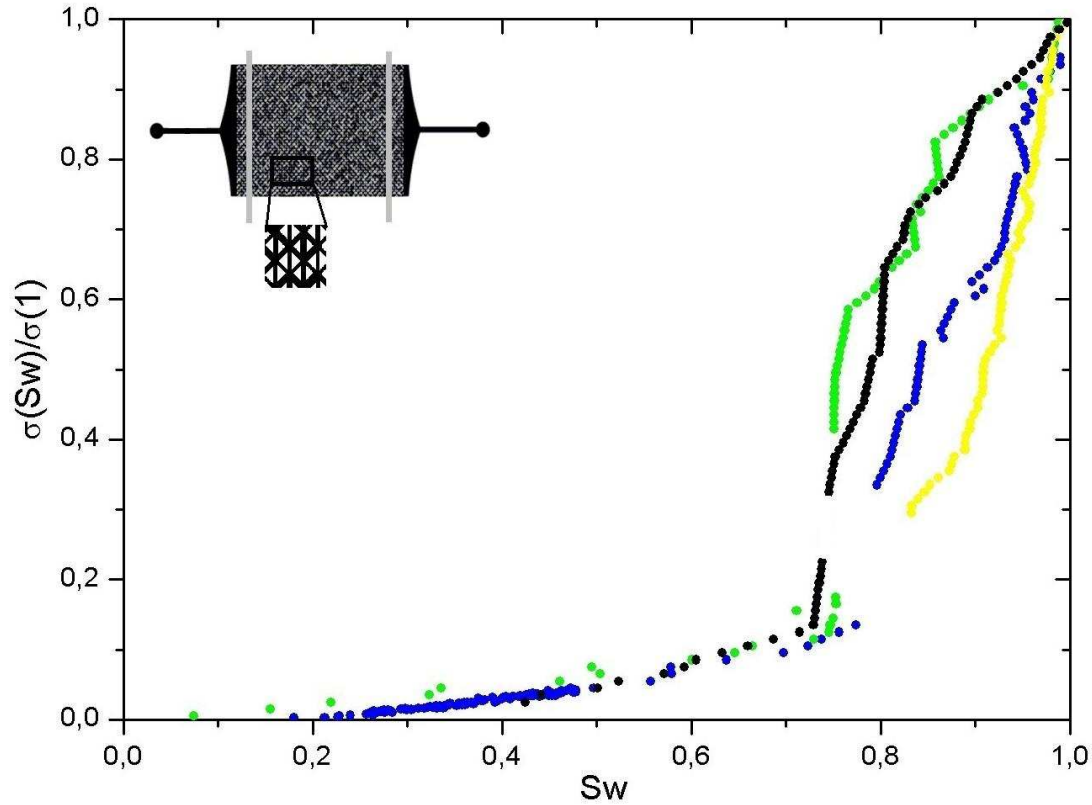


FIGURE 5.2 - La mesure de conductivité en fonction de saturation de saumure sur quatre différents réseaux triangulaires avec les électrodes perpendiculaires à l'écoulement. Les fluides sont l'air et la saumure colorée.

La reproductibilité des expériences avec des différents fluides et protocole d'injections

La reproductibilité des expériences avec l'injection des différents fluides à la pression contrôlée est étudiée sur un réseau carré. Les images ci-dessous résultent de quatre expériences de drainage sur le même réseau carré.

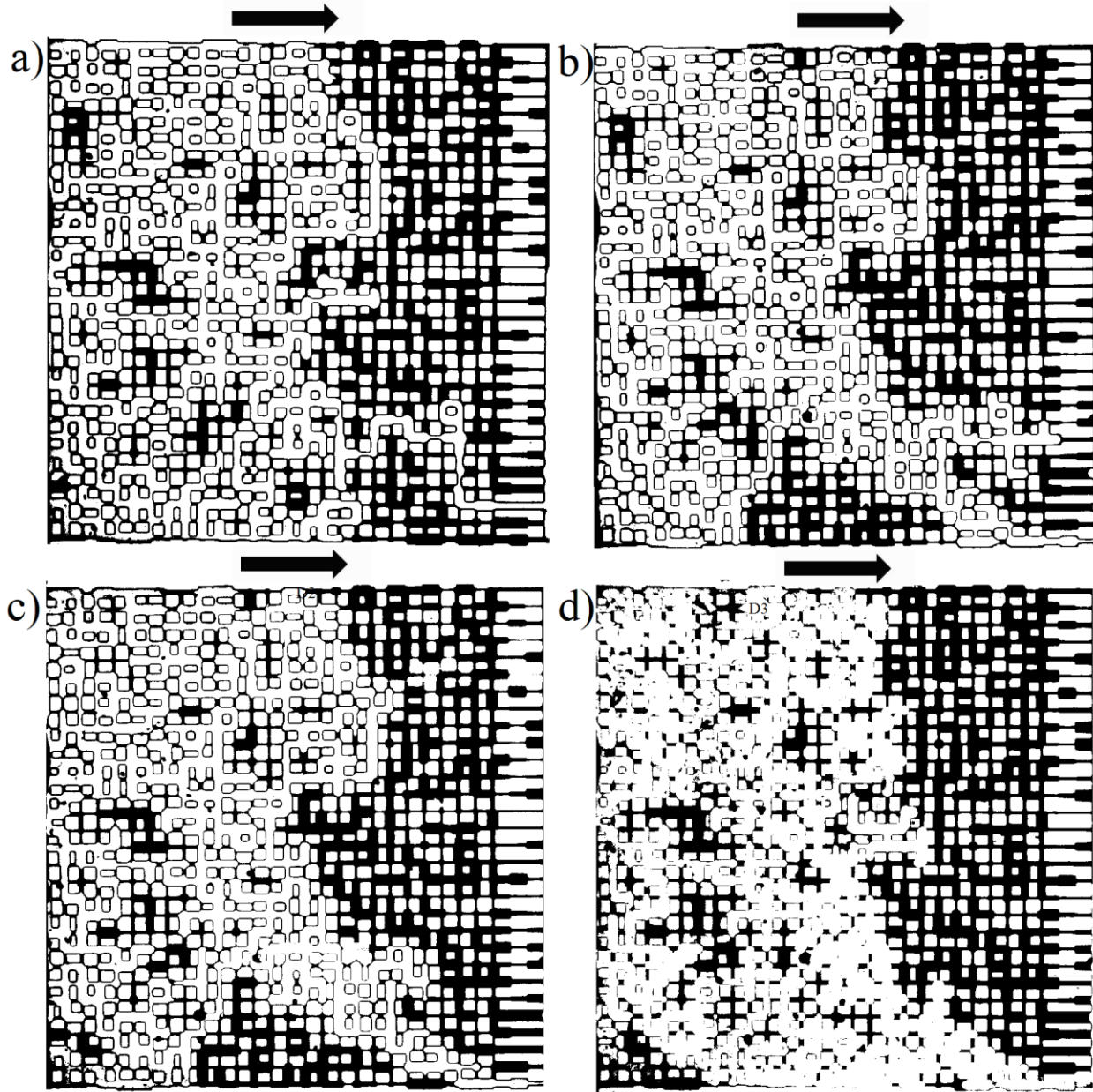


FIGURE 5.3 - Les images de quatre expériences de drainage menées sur le même réseau carré. Le protocole de la pression contrôlée croissante est utilisé. Les fluides utilisés dans (a)-(c) sont la saumure colorée (en noir) et l'air (en blanc). Dans (d) l'huile minérale (en blanc) et la saumure colorée (en noir) sont utilisées. (a) $S_w = 0,59$, $\sigma(S_w)/\sigma(1) = 0,01$ (b) $S_w = 0,65$, $\sigma(S_w)/\sigma(1) = 0,017$ (c) $S_w = 0,62$, $\sigma(S_w)/\sigma(1) = 0,01$ (d) $S_w = 0,53$, $\sigma(S_w)/\sigma(1) = 0,012$

Ces images correspondent à la fin de chaque expérience. Nous constatons que les "patterns" obtenus ont des géométries très semblables. Quantitativement nous mesurons la plus grande différence de saturation entre les figures 5.3a et 5.3b, qui n'atteignent que 10%. Les

courbes des conductivités électriques mesurées dans ces expériences se trouvent sur la figure 5.4 ci-dessous et contiennent également peu de dispersions.

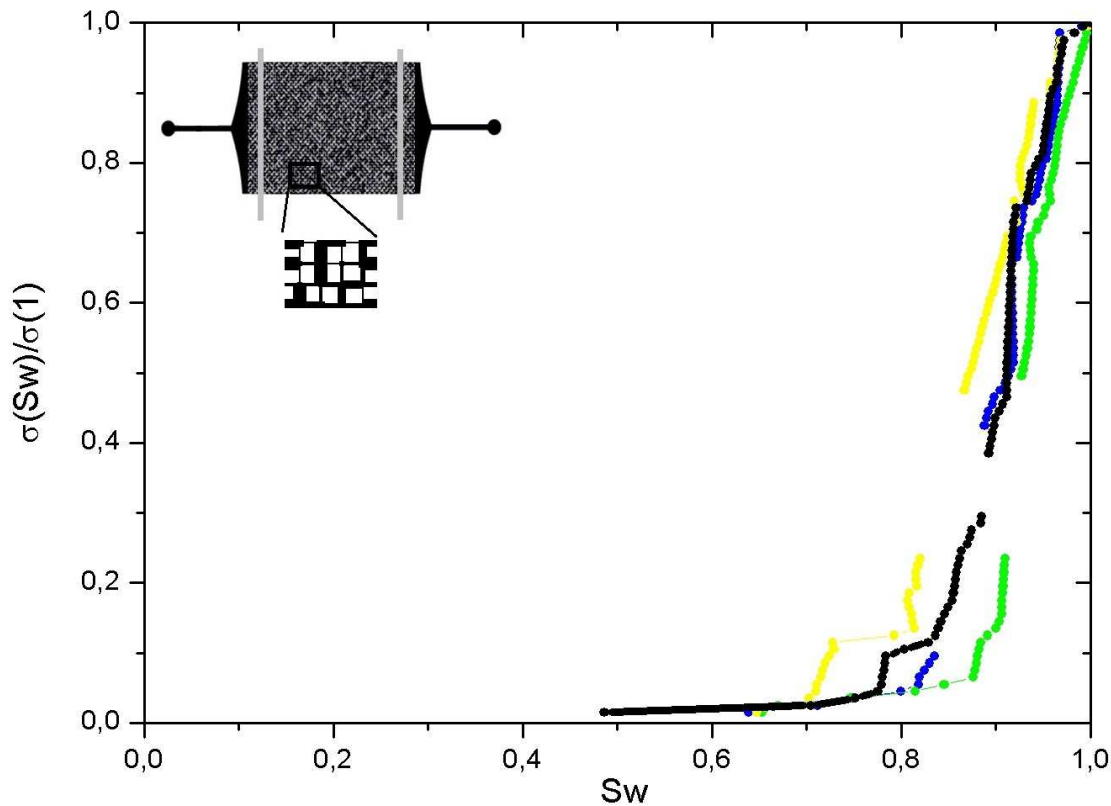


FIGURE 5.4 - La mesure de la conductivité en fonction de la saturation en saumure sur un réseau carré avec les électrodes perpendiculaires à l'écoulement. L'expérience avec l'huile minérale et la saumure est en vert. Dans les trois autres expériences les fluides sont l'air et la saumure.

Nous avons également effectué deux expériences de drainage sur le même réseau avec les mêmes fluides mais avec des protocoles d'injections différentes. Sur la figure 5.5 les expériences menées sur un réseau triangulaire avec des électrodes parallèles à l'écoulement sont présentées. La figure 5.5a correspond à l'image finale de l'expérience avec l'injection à débit constant et la figure 5.5b à l'expérience avec l'injection à la pression contrôlée. Les courbes de conductivité de ces expériences se trouvent sur la figure 5.6: en noir pour le débit constant et en vert pour la pression contrôlée. Nous trouvons donc des courbes de conductivité avec peu de décalage et des patterns géométriques très semblables pour ces deux protocoles d'injections.

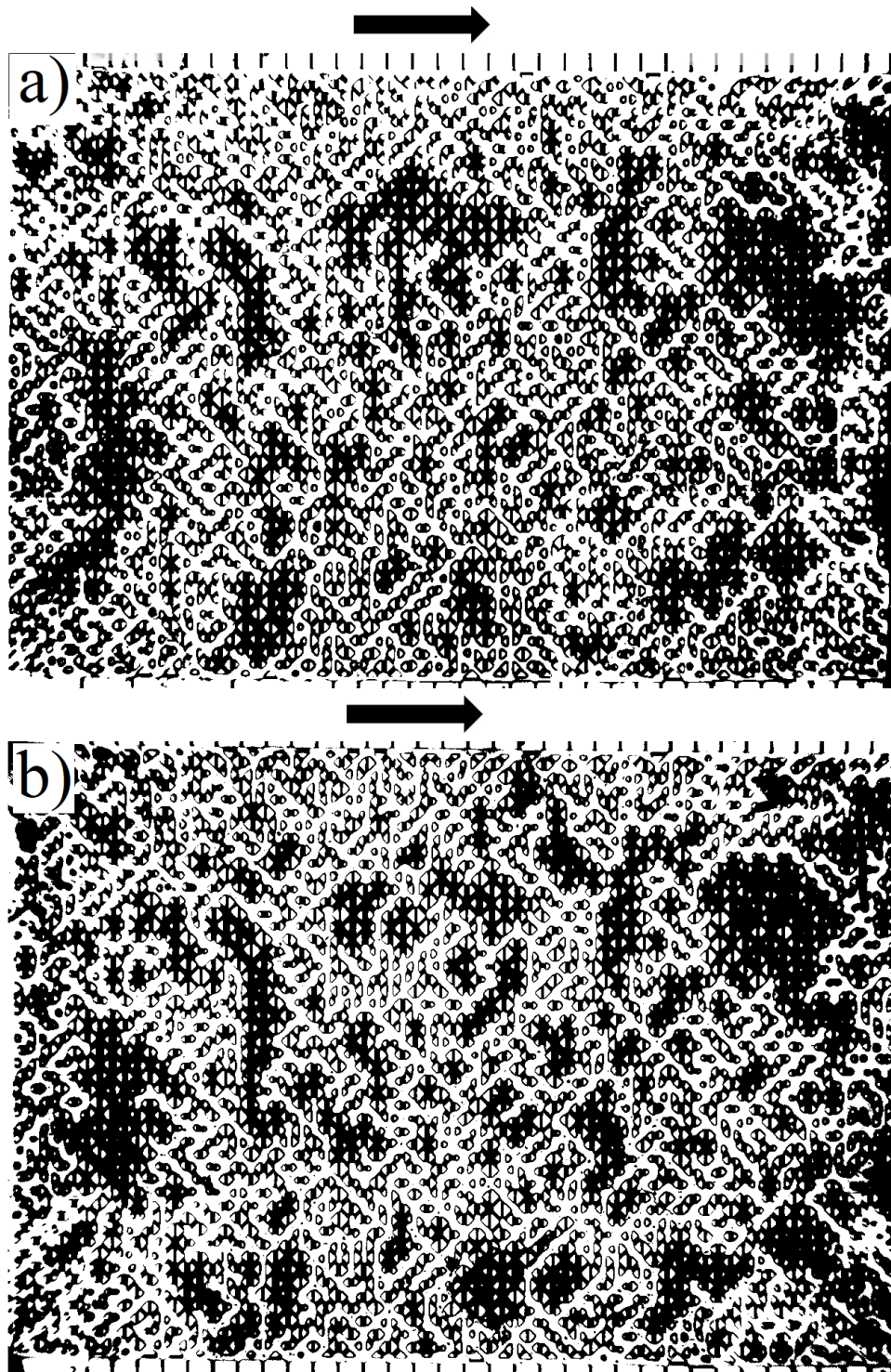


FIGURE 5.5 - Les images de deux expériences de drainage menés sur le même réseau triangulaire avec des électrodes parallèles à l'écoulement. Les fluides utilisés sont la saumure colorée (en noir) et l'air (en blanc). (a) Le protocole du débit constant est utilisé. $S_w = 0,36$,

$\sigma(S_w)/\sigma(1) = 0,05$. **(b)** Le protocole de la pression contrôlée croissante est utilisé. $S_w = 0,36$, $\sigma(S_w)/\sigma(1) = 0,004$.

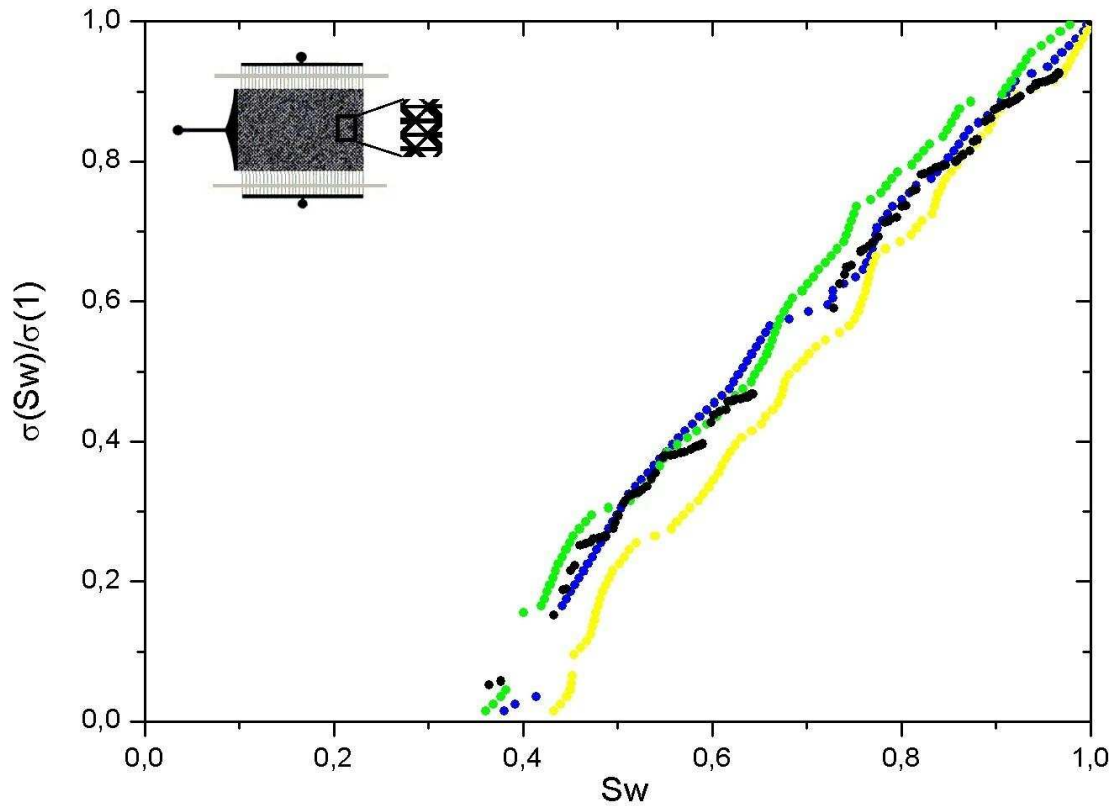


FIGURE 5.6 - La mesure de conductivité en fonction de la saturation de saumure sur un réseau triangulaire avec les électrodes parallèles à l'écoulement. Dans toutes les expériences, les fluides sont la saumure colorée et l'air. L'expérience avec le débit constant est en noir. Les autres expériences sont faites avec des injections à la pression contrôlée. Les courbes noires et vertes sont obtenues sur le même réseau. Les courbes jaunes et bleus sont obtenues sur différents réseaux avec les mêmes distributions de taille de canaux.

5.2.2 Analyse des fluctuations

Les fluctuations observées dans les différentes expériences sont analysées de la manière suivante : nous calculons les décalages statistiques de saturation pour des valeurs de conductivités données. Nous nous intéressons à ce type d'erreur car il reflète au mieux la problématique pétrolière - établir les saturations en fonction de la conductivité mesurée. La figure 5.7 ci-dessous regroupe les résultats des expériences sur les trois types de réseaux: triangulaire et carré avec des électrodes perpendiculaires à l'écoulement et les réseaux triangulaires avec des électrodes parallèles à l'écoulement.

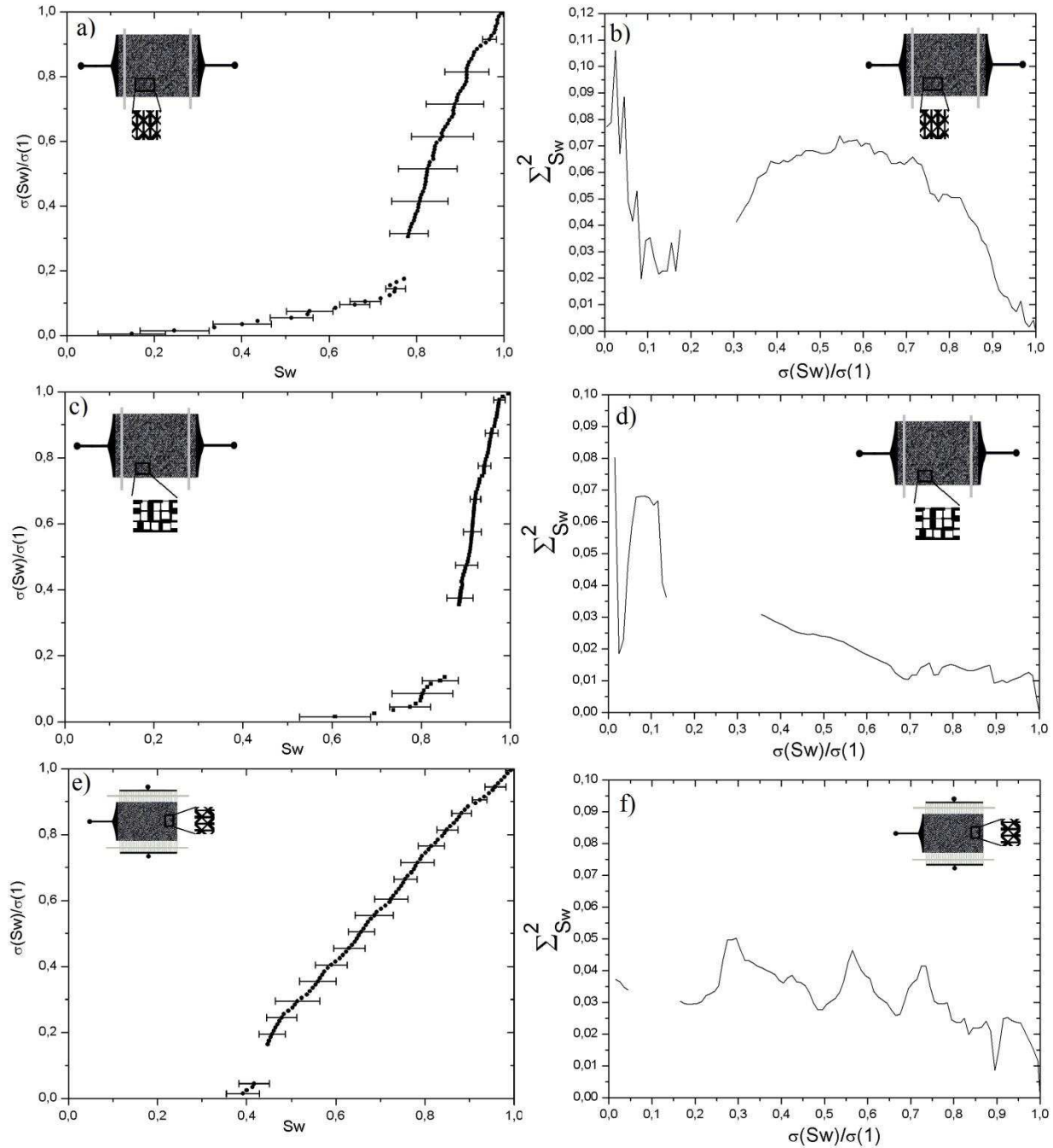


FIGURE 5.7 - Les moyennes de mesure de conductivité avec la barre d'erreur statistique. Les graphes (a),(c),(e) sont les conductivités relatives moyennes sur plusieurs expériences menées dans un type de réseau. Ces conductivités sont tracées en fonction de la saturation. Les graphes (b),(d),(f) sont les déviations standards de la saturation en fonction de la conductivité. (a-b) Les réseaux triangulaires avec des électrodes perpendiculaires à l'écoulement. (c-d) Les réseaux carrés avec des électrodes perpendiculaires à l'écoulement. (e-f) Les réseaux triangulaires avec des électrodes perpendiculaires à l'écoulement.

Nous analysons ces courbes de gauche ($S_w = 1, \sigma_{\text{relative}} = 1$) à droite ($S_w \text{ min}, \sigma_{\text{relative}} \text{ min}$) ce qui correspond à l'ordre chronologique - la phase non conductrice est injectée. Dans toutes les expériences, les déviations sont faibles près de ($S_w = 1, \sigma_{\text{relative}} = 1$) car tous les réseaux se trouvent initialement dans les mêmes états. Ensuite lorsque la phase non conductrice est injectée la dispersion de la saturation augmente. Cela correspond à la théorie de percolation qui prévoit l'augmentation de l'erreur statistique lorsqu'un système s'approche vers le seuil de percolation [77]. Le comportement observé sur les réseaux triangulaires 5.9b diffère des autres réseaux: la déviation standard de la saturation attend le maximum avant la percolation et ce maximum est à 8% contre 3% (Fig. 5.7d) et 5% (Fig. 5.7f) pour les autres réseaux. Il est probable que cette différence est liée au fait que les courbes 5.7a-b sont issues des expériences sur des réseaux triangulaires différents alors que les 5.7c-d et 5.7e-f sont obtenus chacune sur un réseau.

A la suite de percolation nous disposons que de quelques points de mesures pour des réseaux avec des électrodes parallèles à l'écoulement (Fig. 5.7e-f). La déviation standard est au même ordre de grandeur qu'avant la percolation. Cela est aussi vérifié pour les autres réseaux dans cette région voisine du seuil. Ces valeurs de la déviation standard de saturation correspondent également aux prédictions de la théorie de percolation.

Pour les plus petites valeurs de conductivité sur les figures Fig. 5.7b et 5.7d ($\sigma_{\text{relative}} < 0.1$) nous observons des fluctuations importantes de la conductivité. Cela signifie que pour des petites valeurs de conductivité la saturation sera déterminée avec une erreur élevée. Nous suggérons que ces valeurs de fluctuations élevées sont dues à la contribution des films fins et de la saumure retenus dans les coins des microcanaux. Dans notre expérience leurs quantités sont difficiles à déterminer. Nous suggérons, donc, qu'en pratique il est difficile de déterminer précisément la saturation à partir de la conductivité au-delà du seuil de percolation, pour des questions d'incertitude expérimentales.

5.2.3 Des images en fluorescence de bulle dans un canal rectangulaire.

Afin de comparer le modèle théorique de la première annexe de l'article à l'expérience, nous avons analysé des images en fluorescence d'une bulle d'air dans un canal rempli de saumure fluorescent. L'image ci-dessous (Fig 5.8) confirme l'existence du fluide mouillant retenu dans les coins du microcanal.

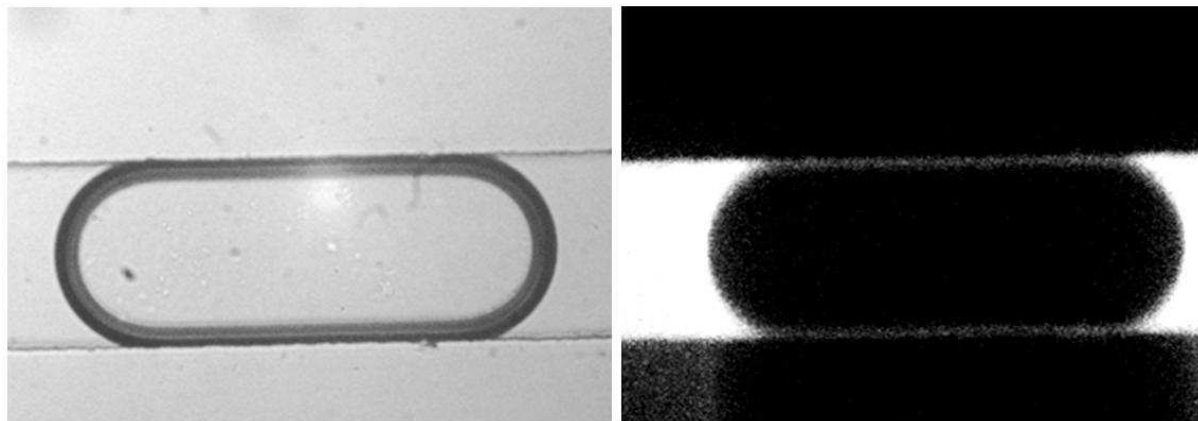


FIGURE 5.8 - Les images de la bulle dans un canal microfluidique. Le canal est rempli avec l'air et la saumure fluorescente. La profondeur du canal est de $80\mu\text{m}$, la largeur est de $100\mu\text{m}$. La longueur de la bulle est de $275\mu\text{m}$. **(a)** L'image est prise sous la lumière ambiante: l'air et la saumure sont transparents. **(b)** L'image est prise avec l'éclairage de la lampe UV. La longueur d'onde est de 520nm . La saumure avec la fluorescéine est en blanc et l'air est en noir.

La deuxième image en fluorescence de la bulle de longueur de $6590\mu\text{m}$ confirme la continuité du fluide retenu pour les bulles de grandes tailles (Fig. 5.9):

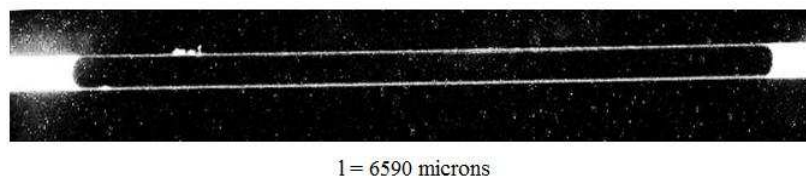


FIGURE 5.9 - L'image de la bulle longue dans un canal microfluidique. Le canal est rempli avec la saumure fluorescente et l'air. La profondeur du canal est de $100\mu\text{m}$, la largeur est de $300\mu\text{m}$. La longueur de la bulle est de $6590\mu\text{m}$. L'image est prise avec l'éclairage par la lampe UV. La longueur d'onde est de 520nm .

Ces images confirment l'existence du fluide retenu dans les coins d'un microcanal lors de l'invasion par le deuxième fluide.

En ce qui concerne le film fin, il est plus difficile à mettre en évidence. Pour des raisons de limite en sensibilité, nous n'avons pu le mettre en évidence avec nos caméras (bien que très sensibles). En définitive, nous avons estimé l'épaisseur de ce film à des dizaines de nanomètres, sur des bases théoriques.

Conclusion et perspectives

Conclusion sur la partie théorique

Dans la partie théorique de la thèse nous avons présenté des approches théoriques dans le but de discuter la signification physique de la loi d'Archie. Nous concluons donc qu'à ce jour ni les théories de milieu effectif ni la théorie de percolation ne permettent de conduire précisément à la loi d'Archie. Notre étude sur les réseaux réguliers suggère qu'en combinant ces deux théories, dans le cas où le seuil est proche de zéro, on peut justifier l'utilisation de la loi d'Archie. L'étape suivante pourrait consister à démontrer cela pour les réseaux de percolation continus avec des inclusions de différentes formes que l'on pourrait reproduire expérimentalement [43].

Notre étude sur les réseaux réguliers comporte une contribution d'ordre générale dans la théorie de percolation. En effet nous avons mesuré avec la plus grande précision à ce jour les exposants fondamentaux du transport en trois dimensions:

$t = 2.00(1)$, où t est l'exposant de conductivité

$t/\nu = 2.283(3)$, où ν est l'exposant de la longueur de la corrélation

$\omega = 1.0(2)$, où ω est l'exposant de correction de premier ordre.

Ces résultats ont été obtenus avec un ordinateur à puissance ordinaire grâce aux méthodes numériques sophistiquées appliquées pour la première fois aux problèmes de calculs de conductivité. Ainsi nous suggérons que ce travail est aussi intéressant d'un point de vue de l'outil "numérique" proposé.

Un autre résultat important est la conséquence de la valeur d'exposant de correction, ω , que nous avons établis. Il s'en suit que la conductivité dévie rapidement de la loi donnée par la théorie de percolation lorsqu'on s'éloigne du seuil. Cet exposant permet de décrire quantitativement cette déviation.

Conclusion sur la partie expérimentale

Dans la partie expérimentale nous avons développé un système expérimental nouveau: un micromodèle avec le mouillage hétérogène contrôlé, doté des électrodes de mesure de conductivité. Nous avons effectué des expériences de mesure de conductivité en fonction des fractions volumiques de la phase conductrice et de la phase isolante.

Les expériences sur les microsystèmes de type jonction T ont permis de valider le système expérimental et de montrer sa grande précision.

L'étude sur des micromodèles de type réseau constitués de plusieurs dizaines de canaux a d'abord été menée sur les micromodèles entièrement mouillables à l'eau. Pour tous les types de réseaux et positionnements des électrodes nous avons observé la diminution brusque de conductivité au seuil de percolation. Plus précisément il s'agit de la percolation de la phase non-conductrice qui est non mouillante dans ces expériences dans le sens parallèle aux électrodes. Ce comportement diffère de la loi d'Archie qui est une loi de puissance. Toutefois le seuil de percolation a été aussi observé récemment dans les roches sableuse [18]. Il a été observé à très faible saturation à la différence de micromodèle. Nous concluons donc que la conductivité dans les micromodèles a un comportement similaire à celui observé dans les roches.

Nous avons appliqué les approches théoriques classiques, considérées dans la première partie de la thèse, à nos résultats expérimentaux. Nous avons constaté que ses approches reflètent grosso modo le comportement de la conductivité observée. Toutefois nous concluons que pour obtenir des modèles plus précis il faut effectuer des études approfondies de chaque cas particulier. Un exemple d'une telle étude est le modèle que nous avons proposé pour les microsystèmes avec des électrodes placés parallèles à l'écoulement.

Dans la partie expérimentale nous avons étudié également des réseaux avec les mouillages hétérogènes. Etant inspiré par les roches ayant propriété du mouillage hétérogène nous avons appliqué la technique du traitement du mouillage aux réseaux microfluidiques. A notre connaissance, c'est la première fois que l'on conduit de telles expériences.

Le futur travail consisterait en une étude complète des réseaux aux mouillages hétérogènes. Les algorithmes des simulations numériques des écoulements et de la conductivité des roches pourraient être testées et validées sur ces systèmes.

Le développement technique de cet outil expérimental pourrait consister en son extension en trois dimensions. En deux dimensions nous ne pouvons pas observer deux phases en percolation simultanée à la différence des systèmes tridimensionnels, proches de la réalité pétrolière. Nous aurions ainsi la possibilité de comparer sur une base semi-quantitative l'expérience de laboratoire et l'expérience de terrain, pour la première fois. Cette comparaison est susceptible d'apporter des nouvelles informations, des nouveaux concepts, des nouveaux algorithmes numériques, et des nouveaux modèles. Il y a là un champ de recherche intéressant. Dans cette perspective, cette thèse, limitée à deux dimensions (sur le plan topologique) aura servi de travail précurseur.

Annexe A

WETTABILITY PATTERNING IN MICROFLUIDIC SYSTEMS BY POLY(ACRYLIC ACID) GRAFT POLYMERIZATION

M. H. Schneider^{1,3}, B. Kozlov^{1,3}, H. Willaime¹, Y. Tran², F. Rezgui³, P. Tabeling¹

¹Microfluidique, MEMS & Nanostructures, UMR Gulliver CNRS-ESPCI 7083, Paris, FRANCE,

²Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, UMR 7615 CNRS-ESPCI, Paris FRANCE, and

³Études et Production Schlumberger, Clamart, FRANCE

ABSTRACT

A method for wettability patterning in microfluidic systems is investigated. The method is applicable to enclosed microfluidic systems made of poly(dimethyl siloxane) (PDMS) and consists of UV-initiated surface-directed graft polymerization of poly(acrylic acid) (PAA). With the reported protocol reliable treatment is achieved with optimum quality of the treatment in terms of wettability contrast and spatial resolution. Several exemplary applications are reported in order to highlight high performance and high quality of the treatment, in particular the wettability treatment on a complex network structure.

KEYWORDS: Wettability Patterning, Surface Treatment, Graft Polymerization, PAA, PDMS.

INTRODUCTION

Many applications require modified surface wettability of the micro-channels. Patterning of wettability within enclosed microfluidic structures at high spatial resolution has been challenging in the past. In this paper we report an improved method for altering the surface wettability in poly(dimethyl-siloxane) (PDMS) micro-channels by UV-induced graft polymerization of poly(acrylic-acid). Our method presents significant improvements in terms of wettability contrast and spatial resolution of the patterned structures as compared to recent literature [1-7] and is in particular applicable to complex microfluidic structures with a broad range of channel sizes and aspect ratios. Key part of our work is the clear description of the surface treatment process (Figure 1) with the identification of key parameters, some of which have been overlooked, neglected or misinterpreted in previous works. We have studied these key parameters in detail and provide recommended values for each parameter supported by experimental results. This detailed understanding of the treatment process and the effects of the critical parameters on it allowed us to significantly improve quality and reliability of the treatment process.

THEORY

As shown in Figure 1 our work is based on a two step protocol [3] where the photo-initiator benzophenone (BP) diluted in acetone is allowed to imbibe into the PDMS channel walls and in a second step acrylic-acid monomer solution free of photo-initiator is loaded into the channels prior to UV exposure. This surface-directed graft polymerization technique can yield high graft density at the walls but suppresses effectively bulk polymerization in the channels.

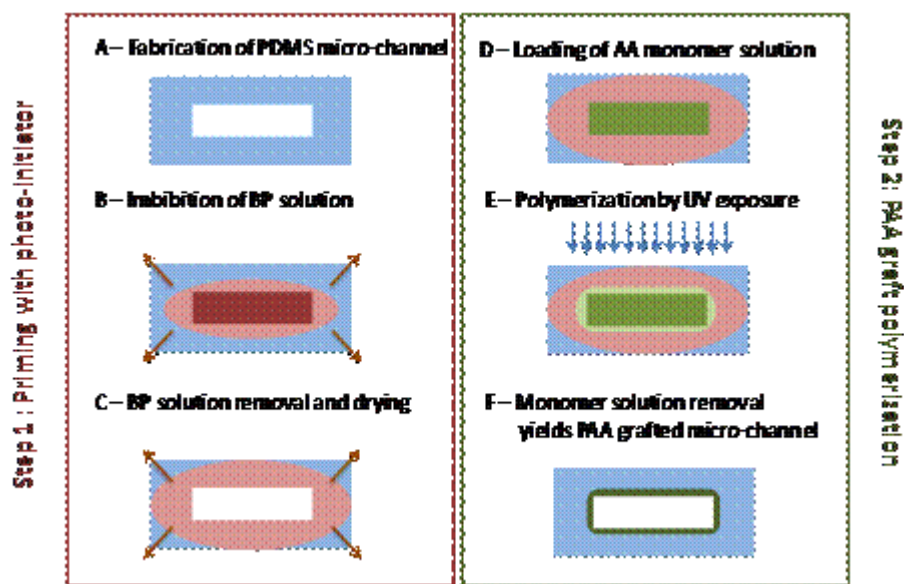


Figure 1: Schematic of UV-induced graft polymerization treatment

The surface treatment protocol as schematically shown in Figure 1 is composed of the following steps: (A) Cross-sectional view of a microfluidic channel enclosed in PDMS (blue). (B) Solution of photo-initiator BP in acetone (dark red) is flown through the channel and BP diffusion into PDMS matrix (light red) is depicted. (C) BP solution is removed from channel but diffusion into PDMS continues. (D) Aqueous AA monomer solution (green) is loaded into the channel. (E) UV exposure generates free radicals where BP is present (light red) and initiates AA polymerization as monomers diffuse into PDMS (light green). (F) Monomer solution is removed after UV exposure and a covalently bound PAA grafted layer is left behind (dark green).

EXPERIMENTAL

Microfluidic channel structures were created on a silicon wafer by a photolithography patterning process of SU8 photoresist. Sylgard 184 PDMS base was mixed with curing agent at a ratio of 10:1 (w/w) and cast against the silicon master as well as against a flat reference surface in order to create both the structured part and the flat counterpart of the microfluidic device. The cast was allowed to cure at 65 °C for 2 h before the two halves were bonded against each other via

oxygen plasma in order to produce a closed microfluidic system. The devices were then annealed in an oven at 90 °C for two days in order to reverse the plasma-induced surfaces changes and recover the native water contact angle of PDMS of 108 degrees.

Wettability patterning within the microfluidics network was achieved by UV-initiated graft polymerization of AA through an appropriate mask. In a first step the microfluidic device was primed with the photo-initiator BP. A solution of 10 wt% BP in acetone was flown through the micro-channels at 200 $\mu\text{l}/\text{min}$ for typically 5 – 10 minutes before the solution was flushed out with air. Due to the acetone-induced swelling of the PDMS matrix the hydrophobic BP molecules can easily diffuse into the PDMS and provide high concentrations of photo-initiator along the channel walls. The systems were then vacuum-dried for 10 minutes. Monomer solution was prepared prior to the experiments by mixing AA monomer in DI water and degassing the solution for several hours under vacuum in order to remove dissolved oxygen. The typical mix consisted of 20 wt% AA in water without additional supplements. The monomer solution was then loaded into the primed microfluidic device. The monomer solution was sealed into the microfluidic device by closing the fluid inlets with adhesive tape. The microfluidic device was then exposed to UV radiation through an ink-printed foil-mask. As UV light source a 200 W mercury-xenon arc lamp was used. The UV lamp was operated to provide an intensity of 32 mW/cm^2 in the exposure plane was exposure was performed typically for 5 minutes. After UV exposure the monomer solution was flushed out and the system was thoroughly rinsed prior to use.

RESULTS AND DISCUSSION

We have performed detail studies on the adsorption and diffusion behavior of BP into PDMS, which we found is one of the most significant parameters for understanding and controlling the treatment. For these studies we have developed a new visualization technique, which tracks a specific phosphorescence band of an intermediary compound during UV-induced BP degradation. Monomer solution formulation and UV parameters have been studied in detail as well. Resulting graft quality and density were carefully evaluated by techniques such as surface infrared spectroscopy (FTIR-ATR), optical surface profiling, and staining of cross-sections with toluidine blue. Oxygen was also identified as a significant source of disturbance, which can cause buried layers of PAA. By those methods we have studied each step in the treatment protocol as shown in Figure 1 in great detail and identified the crucial parameters involved. We have investigated the influence of each parameter and provide recommended values based on our experimental findings. Table 1 lists the significant parameters and recommended values for an optimum surface treatment process. Following our protocol and recommended parameters high-contrast surface treatment can be reliably performed.

Table 1. Significant parameters for the polymerization treatment and recommended values

Parameter	Recommended Value
Photoinitiator Solution Formulation	10 wt% benzophenone in acetone
Photoinitiator Imbibition	5 min or longer under constant flow
Photoinitiator Solution Removal	Acetone solution removal by air only followed by immediate vacuum drying. Drying time typically 10 min but less than 30 min.
Monomer Solution Formulation	20 wt% acrylic acid (AA) in deionized water. (10 wt% AA for systems with small restrictions below 50 μ m)
Monomer Solution Additives	None. (0.5 wt% benzyl alcohol for systems with small restrictions below 50 μ m)
Oxygen Removal	Degassing of monomer solution for at least 1h prior to use. No special treatment of PDMS substrate.
UV Exposure Time & Energy	5 min UV exposure at 365 nm at an intensity of 35-50 mW/cm ² resulting in an energy dose of 10-15 J/cm ² (Higher dose for low AA concentration and added benzyl alcohol)
Final Cleaning	Flushing for 1h with ethanol followed by up to 2h of water (Ph 10).

A significant number of microfluidic applications potentially benefits from well controlled wettability patterning. We demonstrated successfully the application of our surface treatment for double-emulsion synthesis of water-in-oil-in-water droplets. We also showed the benefits of our treatment for parallel-flow stabilization where wettability patterning significantly improves the flow stability, which is required for controlled liquid-liquid extraction. Another application is the wettability patterning in complex microfluidic channel networks. These networks can be used to simulate porous media such as oil reservoir rock, for example, where the induced wettability patterns mimic the naturally occurring heterogeneity in wettability of reservoir rock. With such microfluidic networks it is then easy to study multiphase flow behavior and related parameters as the fluids can be observed directly in the channels (pores). Studies thus far were limited however to microfluidic systems of homogeneous wettability while in real reservoir rock wettability is oftentimes heterogeneous and might even vary from pore to pore. We could successfully

demonstrate patterning (i.e. wettability alteration) of selected channels and areas within the network.

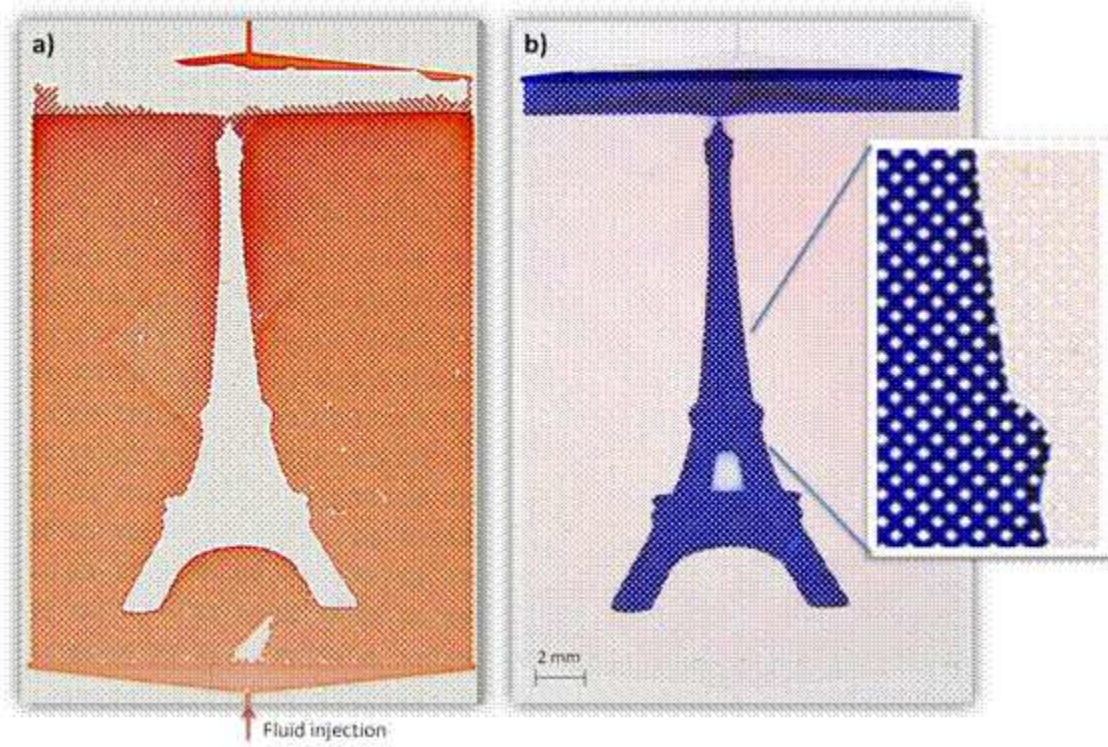


Figure 2: Microfluidic channel network with patterned wettability

Figure 2 shows an experiment performed on a network system containing a regular lattice of 20,000 individual channels ($80 \times 80 \times 220 \mu\text{m}^3$). Channels contained within an area of the shape of the Eiffel tower were rendered hydrophilic (lipophobic) by our treatment while the surrounding channels remained hydrophobic (lipophilic). The system was initially filled with water (transparent). Oil (red) injected into the network quickly imbibed the hydrophobic channels but did not enter the hydrophilically treated channels hence revealing the shape of the treated area (Figure 2a). The treatment was verified after experiment by staining with toluidine blue (Figure 2b) where the blue stain reveals the hydrophilic channels. As this example shows, our treatment technique easily provides the required resolution to selectively change wettability of small structures within complex geometries.

CONCLUSION

Wettability patterning in microfluidic systems is a crucial enabler technology for a large number of multiphase flow applications. Although the basic idea was proposed more than a decade ago,

success and usability of such technique strongly depend on their reliability, yield, and quality. We have identified and gained a deep understanding of critical parameters and provide a detailed ‘recipe’ for reliable treatment of high quality.

We demonstrated successfully the application of our improved treatment for double-emulsion synthesis, parallel-flow stabilization, and in particular as wettability patterning in microfluidic network structures and we believe that such surface treatment with a high level of control and reliability will allow new or improved applications for many more microfluidic systems

REFERENCES

- [1] Richey, T.; Iwata, H.; Oowaki, H.; Uchida, E.; Matsuda, S.; Ikada, Y. *Biomaterials*, 21, 1057-1065, (2000).
- [2] Hu, S.; Ren, X.; Bachman, M.; Sims, C. E.; Li, G. P.; Allbritton, N. *Anal. Chem.*, 74, 4117-4123, (2002).
- [3] Hu, S.; Ren, X.; Bachman, M.; Sims, C. E.; Li, G. P.; Allbritton, N. *Anal. Chem.*, 76, 1865-1870, (2004).
- [4] Wang, Y.; Lai, H.-H.; Bachman, M.; Sims, C. E.; Li, G. P.; Allbritton, N. *Anal. Chem.*, 77, 7539-7546, (2005).
- [5] Patriito, N.; McCague, C.; Chiang, S.; Norton, P. R.; Petersen, N. O. *Langmuir*, 22, 3453-3455, (2006).
- [6] Abate, A. R.; Krummel, A. T.; Lee, D.; Marquez, M.; Holtze, C.; Weitz, D. A. *Lab Chip*, 8, 2157-2160, (2008).
- [7] Fiddes, L. K.; Chan, H. K. C.; Lau, B.; Kumacheva, E.; Wheeler, A. R. *Biomaterials*, 31, 315-320, (2010).

CONTACT

*M.H. Schneider, tel: +33-1-40-79-58-44; mschneider@slb.com

Bibliographie

- 1 Archie, G. E. The electrical Resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Petroleum Transactions of the AIME*, 146 (1942), 54-62.
- 2 Delacour, J. Une technique de prospection minière et pétrolière née en Pays d'Auge. *Bulletin de la Sabix [En ligne]*, 34 (2003). URL : <http://sabix.revues.org/423>.
- 3 Chapellier, D. Cours de Diagraphies Différées. Université de Lausanne, Institut Français du Pétrole (2009). URL: www-ig.unil.ch.
- 4 Glover, P. W. J. Pétrophysique Course Notes. URL: <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/paglover/CD Contents>.
- 5 Serra, O. Fundamentals of well-log interpretations (1984).
- 6 Vaish, Jp. Geophysical Well Logging Principles And Practices (1997).
- 7 <http://www.glossary.oilfield.slb.com/>.
- 8 Trehu, A. M., Bohrmann, G., Torres, M. E., and Colwell, F. S. Data Report: Stress Orientation in Gas Hydrate-Bearing Sediments near Hydrate Ridge: Evidence from Borehole Breakouts Observed from Logging-While-Drilling Resistivity Images (2006), 1-14.
- 9 Winsauer, W.O., Shearing, Jr. H. M., Masson, H. P., and Williams, M. Resistivity of brine saturated sands in relation to pore geometry. *AAPG Bulletin*, 36, 2 (1952), 253-277.
- 10 Montaron, B. Connectivity Theory - A New Approach to Modeling Non-Archie Rocks. *PETROPHYSICS*, 50, 2 (2009), 102-115.
- 11 Toumelin, E. Pore-Scale Petrophysical Models for the Simulation and Combined Interpretation of Nuclear Magnetic Resonance and Wide-Band Electromagnetic Measurements of Saturated Rocks. PhD thesis (2006), 12.
- 12 Al-Saddique, M. A., M., Hamada G., and Al-Awad, M. N. Recent advances in coring and core analysis technology: new technique to improve reservoir evaluation. *Engineering journal of the University of Qatar*, 13 (2000).
- 13 Sprunt, E. S., Hensel, W. M., York, C. E., and Hana, N. M. Compilation of Electrical Resistivity Measurements Performed by 25 Laboratories. *The Log Analyst*, 13, 39 (1988).

- 14 Fleury, M. A fast resistivity index measurement method. Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analyst (1998).
- 15 Attia, A. M., Fratta, D., and Bassiouni, Z. Irreducible Water Saturation from Capillary Pressure and Electrical Resistivity Measurements. Rev. IFP, 63, 2 (2008), 203-217.
- 16 Al-Mahtot, O. B. and Mason, W. E. Effects of fluid characteristics and flow mechanism on Archie saturation exponent. SCA (1998).
- 17 Lewis, M. G., Sharma, M. M., Dunlap, H. F., and Dorfman, M. H. Techniques for measuring the electrical properties of sandstone cores. SPE 63rd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers (1988).
- 18 Han, M., Youssef, S., Rosenberg, E., Fleury, M., and Levitz, P. Deviation from Archie's law in partially saturated porous media: Wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. Phys. Rev. E, 79, 3 (2009).
- 19 Durand, C. and Lenormand, R. Resistivity measurements while centrifuging. Proceedings of International Symposium of the Society of Core Analysts (1997).
- 20 Wyckoff, R. D. and Botset, H. G. The flow of gas-liquid mixtures through unconsolidated sands. Physics 7, 7, 9 (1936), 325-345.
- 21 Dunlap, H. F., Bilhartz, H. L., Shuler, E., and Bailer, C. R. The relation between electrical resistivity and brine saturation in reservoir rocks. Journal of petroleum technology, 1 (1949), 259-264.
- 22 Keller, G. V. Effects of wettability on the electrical resistivity of sand. Oil & Gas Journal, 51 (1953), 62-65.
- 23 Fleury, M., Doevle, M., and Longeron, D. Full imbibition capillary pressure measurements on preserved samples using the micropore membrane technique. SCA (1997).
- 24 Montaron, B. Connectivity Theory - A New Approach to Modeling Non-Archie Rocks. PETROPHYSICS, 50, 2 (2009), 102-115.
- 25 Sweeney, S. A. and Jennings, H. Y. Jr. Effect of wettability on the electrical resistivity of carbonate rock from a petroleum reservoir. J. Phys. Chem., 64 (1960), 551-553.
- 26 Worthington, P. F. An Electrical Analog Facility for Hydrocarbon Reservoirs. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 9-12 October 2005, Dallas, Texas.

- 27 Sen, P. N. Resistivity of partially saturated carbonate rocks with microporosity. *Geophysics*, 62, 2 (1997), 415-425.
- 28 Knackstedt, M. A., Arns, C. H., Shappard, V., Senden, V., and Sok, R. M. Archie's exponents in complex lithologies derived from 3D digital core analysis. *SPWLA 48 Annual Logging Symposium* (2007).
- 29 Ewing, R. P. and Hunt, A. G. Dependence of the electrical conductivity on saturation in real porous media. *VADOSE ZONE JOURNAL*, 5, 2 (2006), 731-741.
- 30 Han, M., Fleury, M., and Levitz, P. Effect of the pore structure on resistivity index curves. *International Symposium of the Society of Core Analysts* (2007).
- 31 Han, M., Tariel, V., Youssef, S., Rosenberg, E., Fleury, M., and Levitz, P. The effect of the porous structure on resistivity index. *SPWLA 49 th Annual Logging Symposium* (2008).
- 32 Wei, J. Z. and Lile, O. B. Influence of wettability on two- and four-electrode resistivity measurements on berea sandstone plugs. *SPE Formation evaluation* (1991), 470-476.
- 33 Sharma, M. M., Garrouch, A., and Dunlop, H. F. Effects of wettability, pore geometry and stress on electrical conduction in fluid saturated rocks. *The Log Analyst*, 32 (1991), 511-526.
- 34 Moss, A. K., Jing, X. D., and Archer, J. S. Laboratory investigation of wettability and hysteresis effects on resistivity index and capillary pressure characteristics. *Journal of petroleum science and engineering*, 24, 2-4 (1999), 231-242.
- 35 Morgan, W. B. and Pirson, S. J. The effect of fractional wettability on the Archie saturation exponent. *SPWLA Annual Logging Symposium* (1964).
- 36 Kovscek, A. R., Wong, H., and Radke, C. J. A pore-level scenario for the development of mixed wettability in oil reservoirs. *AIChE Journal*, 39, 6 (1993), 1072-1085.
- 37 Youssef, S., Han, M., Bauer, D., Rosenberg, E., Berki, S., Fleury, M., and Vizika, O. High Resolution μ -CT Combined to Numerical Models to Assess Electrical Properties of Bimodal Carbonates. *International Symposium of Core Analysts* (2008).
- 38 Maxwell, J. C. A treatise on electricity and magnetism. 1954.
- 39 Bruggeman, D. A. G. Calculation of various physics constants in heterogeneous substances I Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances. *Ann. Phys.*, 24 (1935), 636-664.

- 40 Stroud, D. Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. *Phys. Rev. B*, 12, 8 (1975), 3368-3373.
- 41 Jortner, J. and Cohen, M. H. On the metal-nonmetal transition in metal-ammonia solutions. *J. of Chem. Phys.*, 58, 11 (1973), 5170-5171.
- 42 Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction. *Rev. Mod. Phys.*, 45, 4 (1973), 574-588.
- 43 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, 5 (1981), 781-795.
- 44 Sheng, P. Effective-medium theory of sedimentary rocks. *Phys. Rev. B*, 41, 7 (1990), 4507-4512.
- 45 Broadbent, S. and Hammersley, J. Percolation processes I. Crystal and mazes. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 53 (1957), 629-641.
- 46 Hunt, A. G. Continuum percolation theory and Archie's law. *Geophysical research letters*, 31, L19503 (2004).
- 47 Wilkenson, D. and Willemsen, J. F. Invasion percolation: a new form of percolation theory. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 16 (1983), 3365-3376.
- 48 Hunt, A. *Percolation Theory for Flow in Porous Media*. Springer, 2005.
- 49 A. Okazaki, K. Horibe, K. Maruyama, and S. Miyazima. Experimental study of critical exponents of electrical conductivity in a two-dimensional continuum percolation system. *Phys. Rev. E*, 61, 6 (2000), 6215-6218.
- 50 Kasteleyn, P. W. and Fortuin, C. M. Phase transition in lattice systems with random local properties. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.*, 26 (1969), 11-14.
- 51 Vizika, O., Avraam, D.G., and Payatakes, A.C. On the role of the viscosity ratio during low-capillary-number forced imbibition in porous media. *J Colloid Interface Sci*, 165 (1994), 386-401.
- 52 Ovadt, H. and Berkowitz, B. Pore-scale imbibition experiments in dry and prewetted porous media. *Advanced in water resources*, 30 (2007), 2373-2386.
- 53 Nghe, P. *Ecoulement de fluides complexes en géométries microfluidiques*. These de Doctorat de L'Université Pierre et Marie Curie (2010).

- 54 Lenormand, R., C., Zarcone, and Sarr, A. Mechanism of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. *J. Fluid Mech.*, 135 (1983), 337-351.
- 55 Lenormand, R., Touboul, E., and Zarcone, C. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *J. Fluid. Mech.*, 189 (1988), 165-187.
- 56 Bazylak, A., Berejnov, V., Markicevic, B., Sinton, D., and Djilali, N. A microfluidic pore network approach to investigate water transport in fuel cell porous transport layers. *Proceedings of the sixth International ASME Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels ICNMM2008-62349* (June 23-25, 2008).
- 57 Studer, V., Pepin, A., Chen, Y., and Ajdari, A. Fabrication of microfluidic devices for AC electrokinetic fluid pumping. *Microelectronic Engineering*, 61-62 (2002), 915-920.
- 58 Lenormand, R. and Zarcone, C. Invasion Percolation in an Etched Network: Measurement of a Fractal Dimension. *Phys. Rev. Lett.*, 54, No 20 (1985), 2226-2229.
- 59 Avraam, D. G. and Payatakes, A. C. Flow regimes and relative permeabilities during steady-state two-phase flow in porous media. *J. Fluid Mech.*, 293 (1995), 207-236.
- 60 Tsimpanogiannis, I. N., Yortsos, Y. C., Poulou, S., Kanellopoulos, N., and Stubos, A. K. Scaling theory of drying in porous media. *Phys. Rev. E*, 59, 4 (1999), 4353-4365.
- 61 Hatiboglu, C. S. and Babadagli, T. Pore-scale studies of spontaneous imbibition into oil - saturate porous media. *Phys. Rev. E*, 77, 066311 (2008).
- 62 Crandall, D., Ahmadi, G., Ferer, M., and Smith, D. H. Distribution and occurrence of localized-bursts in two-phase flow through porous media. *Physica A*, 388 (2009), 574-584.
- 63 Kovscek, A. R., Tang, G.-Q., and Radke, C. J. Verification of Roff snap off as a foam-generation mechanism in porous media at steady state. *Coll. Surf. A*, 302 (2007), 251-260.
- 64 Birovljev, A., Furuberg, L., Feder, J., Jossang, T., Maloy, K. J., and Aharony, A. Gravity Invasion Percolation in two dimensions: Experiment and simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 67, Number 5 (1991), 584-587.
- 65 Lenormand, R. Flow through porous media: limits of fractal patterns. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 423 (1989), 159-168.
- 66 Taylor, P. G. and Saffman, G. The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-shaw cell containing a more viscous liquid. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 245, 1242 (1958), 312-.

- 67 Lenormand, R. and Bories, S. Description d'un mécanisme de connexion de liason destiné à l'étude du drainage avec piégeage. Acad. Sci., 291B (1980), 279-282.
- 68 Ziff, C. D. and Lorentz, R. M. Precise determination of the critical percolation threshold for the threedimensional "Swiss cheese" model using a growth algorithm. J. Chem. Phys., 114, 8 (2001), 3659-3661.
- 69 Kirkpatrick, S. Classical Transport in Disordered Media: Scaling and Effective-Medium Theories. Phys. Rev. Lett., 27, 25 (1971), 1722-1725.
- 70 Sahimi, M., Scriven, L. E., and Davis, H. T. On the improvement of the effective-medium approximation to the percolation conductivity problem. J. Phys. C.: Solid State Phys, 17, 11 (1984), 1941-1948.
- 71 Granqvist, C.G. and Hunderi, O. Conductivity of inhomogeneous materials: Effective-medium theory with dipole-dipole interactions. Phys. Rev. B, 18, 4 (1978), 1554-1560.
- 72 Clippe, P., Evrard, R., and Lucas, A. A. Aggregation effect on the infrared absorption spectrum of small ionic crystals. Phys. Rev. B, 14, 4 (1976), 1715-1721.
- 73 Sahimi, M., Huges, B. D., Scriven, L. E., and Devis, H. T. Real-space renormalization and effective-medium approximation to the percolation conduction problem. Phys. Rev. B, 28, 1 (1983), 307-311.
- 74 Blackman, G. and Ahmed, J. A. On theories of transport in disordered media. J. Phys. C., 12, 5 (1979), 837.
- 75 Izyumov, Yu. Spin-wave theory of ferromagnetic crystals containing impurities. Proc. Phys. Soc. Lond., 87, 2 (1966), 505.
- 76 Jackson, P. D., Taylor-Smith, D., and Standford, P.N. Resistivity-porosity-particle shape relationships for marine sands. Geophysics, 43 (1978), 1250-1262.
- 77 Stauffer, D. and Aharony, A. Introduction to Percolation Theory. London: Taylor and Francis, 1992.
- 78 Kozlov, B. and Laguës, M. Universality of 3D percolation exponents and first-order corrections to scaling for conductivity exponents. Physica A, 389, 23 (2010), 5339-5346.
- 79 Ferer M., Bromahal G. S., Smith D. H. Fractal dimension and avalanches of invasion percolation: the effect of aspect ratio. Physica A, 334 (2004), 22-38.

- 80 Feng, B. I. and Halperin, S. Differences between lattice and continuum percolation transport exponents. *Phys. Rev. Lett.*, 54, 22 (1985), 2391.
- 81 Zhou, D. G., Arbabi, S., and Stenby, E. H. A percolation study of wettability effect on the electrical properties of reservoir rocks. *TRANSPORT IN POROUS MEDIA*, 29, 1 (1997), 85-98.
- 82 Bernasconi, J. Real-space renormalization of bond-disordered conductance lattices. *Phys. Rev. B*, 18, 5 (1978), 2185-2191.
- 83 Rouillard, J. Conductivity modeling in porous media. Schlumberger, 2006. Schlumberger coach B. Montaron.
- 84 Ballesteros, P. N., Fernández, L. A., Martín-Mayor, V., Muñoz, A., Sudepe, G., Parisi, and Ruiz-Lorenzo, J. J. "Scaling corrections: site percolation and Ising model in three dimensions". *Journal of Physics A*, 32 (1999), 1-13.
- 85 M. Schneider, B. Kozlov, H. Willaime, Y. Tran, F. Rezgui, P. Tabeling. WETTABILITY PATTERNING IN MICROFLUIDIC SYSTEMS BY POLY(ACRYLIC ACID) GRAFT POLYMERIZATION. accepted to conference MicroTas 2010 (2010).
- 86 Moumen, A. Marin. Pervaporation microfluidique pour le criblage et mesures de concentration in situ. 2009. thèse de doctorat de l'université Paris 6 - Pierre et Marie Curie.
- 87 Hu, S., Ren, X., Bachman, M., Sims, C. E., Li, G. P., and Allbritton, N. *Anal. Chem.* , 76, 18 (2004), 1865-1870.
- 88 Goulpeau, J. Intégration de puce à ADN dans un microsystème fluide. 2006.
- 89 Randles, J.E.B. Kinetics of rapid electrodes reactions. *Discussions Faraday Soc.*, 1 (1947), 11-19.
- 90 Schlumberger. Charte Gen-9.
- 91 Hodgman, C. D. Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing CO., 1950.