



**HAL**  
open science

# Évolution des propriétés pétrophysiques d'écoulement pendant une injection de CO<sup>2</sup> et impact induit au niveau de l'injectivité

Lionnel Algive

► **To cite this version:**

Lionnel Algive. Évolution des propriétés pétrophysiques d'écoulement pendant une injection de CO<sup>2</sup> et impact induit au niveau de l'injectivité. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL072N . tel-01748736

**HAL Id: tel-01748736**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748736v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE DE DOCTORAT

présentée à

**l'IFP**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

*École doctorale : Énergie Mécanique et Matériaux*

*Spécialité : Mécanique et Énergétique*

*École - Laboratoire : E.N.S.E.M - LEMTA*

par

**Lionnel ALGIVE**

*Sujet de la thèse :*

## **ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS PÉTROPHYSIQUES D'ÉCOULEMENT PENDANT UNE INJECTION DE CO<sub>2</sub> ET IMPACT INDUIT AU NIVEAU DE L'INJECTIVITÉ**

*Soutenue le 06 Novembre 2009 devant la commission d'examen :*

<b>P. ADLER</b> , Directeur de Recherche,	UPMC	<i>Rapporteur</i>
<b>D. BERNARD</b> , Directeur de Recherche,	ICMCB	<i>Rapporteur</i>
<b>P. EGERMANN</b> , Chef Groupe Recherche,	GDF	<i>Examineur</i>
<b>O. VIZIKA</b> , Directrice de division,	IFP	<i>Examinatrice</i>
<b>S. BEKRI</b> , Ingénieur de Recherche,	IFP	<i>Co-directeur de thèse</i>
<b>M. FOURAR</b> , Recteur académique,	LEMTA	<i>Directeur de thèse</i>



*Entre*  
*Ce que je pense*  
*Ce que je veux dire*  
*Ce que je crois dire*  
*Ce que je dis*  
*Ce que vous avez envie d'entendre*  
*Ce que vous croyez entendre*  
*Ce que vous entendez*  
*Ce que vous avez envie de comprendre*  
*Ce que vous croyez comprendre*  
*Ce que vous comprenez*  
*Il y a dix possibilités qu'on ait des difficultés à communiquer.*  
*Mais essayons quand même...*

La nouvelle encyclopédie du savoir relatif et absolu –  
Bernard WEBER



# Remerciements

---

A l'heure de ces mots, c'est officiel : je suis docteur. Avec un brin de nostalgie, je peux maintenant revisiter ces trois années de peines et de joies afin de remercier ceux qui ont compté.

Je souhaiterais commencer par adresser mes salutations aux membres du jury qui m'ont délivré le précieux sésame. Merci à mes rapporteurs, P. Adler et D. Bernard, et aux examinateurs, P. Egermann et O. Vizika, pour m'avoir fait l'honneur de juger mes travaux. J'exprime en particulier ma gratitude à P. Adler pour avoir présidé mon jury. Je remercie mon directeur, M. Fourar, pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces trois années. De même, merci à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, et plus spécifiquement à l'école doctorale EMMA, d'avoir accepté ce doctorat. Ma gratitude à l'IFP et à l'ANR pour avoir subventionné mes travaux. Mes chaleureux remerciements à Samir Bekri, mon co-directeur de thèse IFP. Son encadrement et ses conseils seront bénéfiques pour la suite de ma carrière.

Je voudrais aussi témoigner ma gratitude à l'ensemble du personnel du département « Pétrophysique » pour son accueil. Une mention spéciale à Mme Vizika pour avoir pris le temps de suivre mes recherches malgré les contraintes que son poste de directrice lui imposait. Mes sincères salutations à Joëlle, Marie-Claude et Danilo pour m'avoir aidé lors de mes laborieuses recherches expérimentales. Merci à ce sujet à Michel Robin pour l'intérêt porté à mes travaux sur micromodèles. Son intervention a été couronnée par la publication d'un brevet. Je tiens à remercier Frédéric, le stagiaire que j'ai eu le plaisir d'encadrer. Son travail sur la marche aléatoire m'a permis d'arriver rapidement à des résultats concrets. J'adresse aussi ma reconnaissance aux secrétaires IFP, Delphine, Myriam, Sabine et Sylvie, et INPL, C. Denis et N. Wolstroff, pour m'avoir guidé lorsque j'étais perdu dans les méandres administratifs. Enfin, la liste étant trop longue, salutations à ceux que j'ai côtoyés.

Il est temps maintenant de remercier le cercle des proches. Pour commencer, honneur au plus ancien (par l'antériorité de notre connaissance, rien à voir avec l'âge) : Yannick le sympathique. Courage pour la fin. Pense à travailler ton moonwalk pour le jour de la soutenance. Hommage à Dr. Sandra pour son aide et son amitié. La sigmoïde de son initiale était de bonne augure pour la résolution de mes problèmes techniques. Encore merci pour cela et gare aux lapins ! Bonne chance à Guillaume pour la suite de sa thèse. J'ai aimé discuter avec ce tempérament à la fois actif et réfléchi. Merci aussi à Marianna pour sa bonne humeur. J'espère que tu te pliras à Pau. Clin d'œil à mon successeur Clément. Je ne doute qu'il ne réussisse à faire avancer la Science... J'en profite aussi pour saluer les nouveaux thésards Noralid et Valentin. Have Fun !

Pour terminer, merci à ma compagne adorée, Caroline, de m'avoir soutenu pendant ces trois ans. Entendre mes pérégrinations de recherche ne fut pas de tout repos, j'en conviens. Mais elle n'a jamais eu à être jalouse d'une certaine « Dame Color »... Une pensée à son frère, Sébastien, pour la citation, ainsi qu'à mes parents pour leur soutien discret mais sans faille.

Voilà, une page de ma vie est tournée. Il est temps pour vous d'en faire autant avec ce mémoire. Bonne lecture.





# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>15</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>16</b>
1    CONTEXTE .....	16
2    PROBLÉMATIQUE.....	17
3    OBJECTIFS .....	19
4    STRATÉGIE .....	19
<b>ÉTAT DE L'ART.....</b>	<b>21</b>
1    MODÈLES ANALYTIQUES .....	22
2    MODÈLES NUMÉRIQUES.....	23
2.1 <i>Représentation du milieu</i> .....	23
2.1.1    Approche du <i>continuum</i> .....	23
2.1.2    Modèles reconstruits.....	23
2.1.3    Approche du réseau de pores .....	24
2.2 <i>Résolution du transport réactif</i> .....	24
2.2.1    Marche aléatoire .....	24
2.2.2    Différences ou éléments finis .....	24
3    LOI CINÉTIQUE RÉELLE OU LINÉARISÉE ?.....	25
4    DOMAINES DE RECHERCHES VOISINS .....	26
4.1 <i>Interactions roche/fluide dans les milieux fracturés</i> .....	26
4.2 <i>Phénomène de wormholing</i> .....	26
<b>PARTIE I À L'ÉCHELLE DU PORE.....</b>	<b>27</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>28</b>
<b>DESCRIPTION MICROSCOPIQUE DU TRANSPORT RÉACTIF .....</b>	<b>30</b>
1    MISE EN ÉQUATIONS.....	30
1.1 <i>Équations de l'écoulement</i> .....	30
1.2 <i>Équations de transport</i> .....	31
1.2.1    Équation de conservation de la matière .....	31
1.2.2    Conditions aux parois .....	32
1.3 <i>Équation de déformation de la paroi</i> .....	32
2    COUPLAGES DU TRANSPORT RÉACTIF .....	32
2.1 <i>Couplage transport-écoulement</i> .....	32
2.2 <i>Couplage transport-géochimie</i> .....	33
3    ANALYSE DIMENSIONNELLE .....	34
4    ADIMENSIONNEMENT .....	35

<b>DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DU TRANSPORT RÉACTIF.....</b>	<b>37</b>
1 HOMOGENÉISATION ET CHANGEMENT D'ÉCHELLE .....	37
2 ÉQUATION MACROSCOPIQUE DU TRANSPORT RÉACTIF.....	38
2.1 Conditions aux limites.....	39
2.2 Coefficients macroscopiques.....	40
3 ADIMENSIONNEMENT .....	41
<b>THÉORIE DES MOMENTS .....</b>	<b>44</b>
1 DÉVELOPPEMENT .....	44
1.1 Double définition des moments spatiaux.....	44
1.2 Expressions macroscopiques des moments globaux .....	45
1.3 Équations de transport pour les moments locaux .....	45
1.4 Théorie de Sturm-Liouville.....	46
1.5 Expressions microscopiques des moments globaux .....	47
1.5.1 Moment d'ordre 0 .....	48
1.5.2 Moment d'ordre 1 .....	49
1.5.3 Moment d'ordre 2 .....	50
1.5.4 Récapitulatif .....	51
1.6 Modifications de la structure poreuse.....	51
2 APPLICATION AU CAPILLAIRE CIRCULAIRE .....	52
2.1 Détermination de la base propre.....	53
2.2 Calcul des groupements $\omega_n$ .....	54
2.3 Profil du moment local d'ordre 0 .....	55
2.4 Coefficient réactif apparent .....	57
2.5 Vitesse moyenne du soluté.....	59
2.6 Coefficient de dispersion du soluté .....	60
2.7 Déformation de la paroi.....	62
2.8 Régime asymptotique .....	62
2.8.1 Ordre de grandeur de la durée du transitoire.....	63
2.8.2 Temps et fraction asymptotiques .....	63
3 APPLICATION À LA SPHÈRE .....	66
3.1 Détermination de la base propre.....	66
3.2 Groupement $\omega_0$ .....	67
3.3 Coefficient réactif apparent .....	67
3.3.1 Détermination en fonction du $PeDa$ .....	67
3.3.2 Comparaison des cinétiques apparentes du pore et de la restriction .....	69
3.4 Comparaison des vitesses de déformation du pore et de la restriction.....	69
<b>MARCHE ALÉATOIRE .....</b>	<b>71</b>
1 DÉVELOPPEMENT .....	72
1.1 Détermination du pas de temps.....	72
1.2 Flux réactif intrinsèque .....	72
1.3 Conditions à la paroi .....	73
1.4 Calcul des coefficients macroscopiques.....	73
1.5 Remarques générales .....	74
2 APPLICATIONS .....	74
2.1 Capillaire triangulaire .....	74
2.1.1 Vitesse et dispersion classiques .....	75
2.1.2 Détermination de $n_{0\delta}$ .....	75
2.1.3 Réflexion des particules.....	76
2.2 Capillaire elliptique .....	76

2.2.1	Vitesse et dispersion classiques .....	76
2.2.2	Détermination de $n_{0\delta}$ et des concentrations .....	77
2.2.3	Réflexion des particules.....	77
2.3	<i>Initialisation</i> .....	78
3	RÉSULTATS.....	79
3.1	<i>Expressions génériques des coefficients de transport</i> .....	79
3.2	<i>Influence de la section droite</i> .....	80
3.2.1	Coefficient réactif apparent .....	80
3.2.2	Vitesse et dispersion .....	81
<b>CONCLUSION .....</b>		<b>83</b>

## **PARTIE II À L'ÉCHELLE DU RESEAU..... 85**

### **NOMENCLATURE..... 86**

### **MODÈLES DE RÉSEAU DE PORES ..... 87**

1	FONCTIONNALITÉS .....	87
1.1	<i>Étude des écoulements</i> .....	87
1.2	<i>Étude du transport</i> .....	87
2	CARACTÉRISATION .....	88
2.1	<i>Maillage</i> .....	88
2.1.1	Réseaux réguliers et désordonnés .....	88
2.1.2	Type de mailles.....	89
2.2	<i>Motifs géométriques</i> .....	89
2.3	<i>Distribution de tailles de pores</i> .....	90
3	RÉSOLUTION DE L'ÉCOULEMENT.....	92
3.1	<i>Système d'équations et méthode de résolution</i> .....	92
3.1.1	Matrice des conductances .....	92
3.1.2	Principe de la méthode du gradient biconjugué .....	93
3.2	<i>Conditions aux limites</i> .....	93

### **RÉSOLUTION DU TRANSPORT..... 95**

1	RÉSOLUTION ANALYTIQUE DU TRANSPORT DANS UN CANAL .....	95
1.1	<i>Profil de concentration le long d'un demi-canal</i> .....	95
1.1.1	Régime asymptotique .....	96
1.1.2	Résolution de l'équation différentielle .....	97
a)	Cas $\Delta > 0$ .....	98
b)	Cas $\Delta < 0$ .....	98
1.1.3	Classification des profils.....	99
1.2	<i>Résolution du problème de jonction entre demi-canaux</i> .....	100
1.3	<i>Flux de soluté à l'interface pore/seuil</i> .....	101
1.4	<i>Détermination des moments spatiaux dans un demi-canal</i> .....	102
1.4.1	Moment $m_0$ et concentration moyenne.....	102
1.4.2	Moment $m_1$ .....	103
a)	Cas $\Delta > 0$ .....	103
b)	Cas $\Delta < 0$ .....	103
1.5	<i>Méthode générale de résolution</i> .....	104
1.5.1	Données du problème .....	104
1.5.2	Nombres adimensionnels locaux .....	105
1.5.3	Profil de concentration entre deux pores.....	105
2	DÉTERMINATION DU CHAMP GLOBAL DE CONCENTRATION .....	106

2.1	<i>Écriture du système d'équations</i> .....	106
2.1.1	Équation de conservation au noeud .....	106
2.1.2	Contrainte liée à la normalisation des concentrations .....	107
2.2	<i>Résolution du système</i> .....	108
2.2.1	Méthode de Newton-Raphson .....	108
2.2.2	Écriture de la Jacobienne et du vecteur F(x).....	109
2.2.3	Dérivées partielles par rapport à $\Gamma$ .....	110
3	ALGORITHME.....	111
<b>COEFFICIENTS MACROSCOPIQUES DU TRANSPORT .....</b>		<b>115</b>
1	THÉORIE ET MÉTHODES .....	115
1.1	<i>Calcul des moments globaux</i> .....	115
1.2	<i>Définition et calcul de la vitesse interstitielle</i> .....	116
1.3	<i>Détermination des coefficients macroscopiques</i> .....	118
1.4	<i>Déduction des coefficients de proportionnalité</i> .....	120
2	RÉSULTATS.....	121
2.1	<i>Coefficient de réaction</i> .....	121
2.2	<i>Coefficient de convection</i> .....	122
2.3	<i>Coefficient de dispersion</i> .....	124
2.4	<i>Remarques générales</i> .....	125
3	APPLICATION SUR UN MILIEU RÉEL.....	126
<b>LOIS PERMÉABILITÉ-POROSITÉ (<math>K-\Phi</math>) .....</b>		<b>128</b>
1	MOTIFS DE DISSOLUTION OU DE PRÉCIPITATION .....	128
1.1	<i>Étude du déséquilibre chimique sur une cellule-unité du PNM</i> .....	128
1.1.1	Déséquilibre chimique en fonction des nombres adimensionnels macroscopiques .....	128
1.1.2	Lien entre les nombres adimensionnels ( $PeDa^*$ , $Pe^*$ ) et ( $PeDa$ , $Pe$ ) .....	130
1.1.3	Déséquilibre chimique en fonction des nombres adimensionnels microscopiques .....	131
1.2	<i>Classification des déformations</i> .....	132
2	LOIS $K-\Phi$ .....	134
2.1	<i>Pour un réseau uniforme</i> .....	135
2.2	<i>Pour un milieu réel</i> .....	136
3	APPLICATION POTENTIELLE À LA DIAGENÈSE .....	139
3.1	<i>Pour un réseau uniforme</i> .....	140
3.2	<i>Avec une distribution de tailles de pores</i> .....	140
<b>CONCLUSION .....</b>		<b>142</b>
 <b>PARTIE III CONFRONTATION EXPÉRIMENTALE .....</b>		<b>145</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>		<b>146</b>
<b>PRÉREQUIS DE CHIMIE .....</b>		<b>147</b>
1	SYSTÈME CALCO-CARBONIQUE.....	147
2	NOTIONS THERMODYNAMIQUES .....	148
2.1	<i>Définition du degré de saturation</i> .....	148
2.2	<i>Influence de la température et de la pression</i> .....	149
2.3	<i>Influence du pH</i> .....	151
3	NOTIONS CINÉTIQUES .....	152
3.1	<i>Mécanismes de précipitation</i> .....	152
3.2	<i>Cinétique du mécanisme d'adsorption</i> .....	153

3.3	<i>Cinétique de dissolution</i> .....	154
<b>EXPÉRIENCES SUR MICROMODÈLES</b> .....		<b>156</b>
1	TRAITEMENT CALCITIQUE .....	156
1.1	<i>Essais préliminaires</i> .....	156
1.1.1	Précipitation par hausse de température.....	156
1.1.2	Précipitation par évaporation.....	157
1.1.3	Précipitation par variation de pH.....	157
1.1.4	Précipitation par injection alternée de solutions .....	157
1.1.5	Précipitation par drainage .....	158
1.1.6	Précipitation par injection d'un mélange amont de deux solutions .....	158
1.2	<i>Traitement par électrodéposition</i> .....	159
2	OBSERVATION DE LA PRÉCIPITATION.....	160
2.1	<i>Protocole expérimental</i> .....	161
2.2	<i>Évaluation du PeDa</i> .....	161
2.3	<i>Évaluation du <math>\chi</math></i> .....	162
2.4	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	162
<b>DISSOLUTION ACIDE SUR CAROTTE</b> .....		<b>164</b>
1	DESCRIPTION DE L'EXPÉRIENCE .....	164
1.1	<i>Matériel et procédure expérimental</i> .....	164
1.2	<i>Milieu poreux et réseau de pores</i> .....	165
2	SIMULATION NUMÉRIQUE DE L'EXPÉRIENCE .....	166
2.1	<i>Évaluation du PeDa</i> .....	167
2.2	<i>Modélisation de l'expérience</i> .....	168
2.2.1	Vérification des hypothèses de quasi-statisme.....	168
2.2.2	Résolution fondée sur les temps caractéristiques.....	170
2.3	<i>Résultats</i> .....	171
<b>CONCLUSION</b> .....		<b>173</b>
 <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....		<b>175</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....		<b>176</b>
1	MÉTHODE GÉNÉRALE .....	176
2	PRINCIPAUX RÉSULTATS.....	177
<b>PERSPECTIVES</b> .....		<b>180</b>
1	VOIES DE PROGRÈS SUR LA MODÉLISATION .....	180
2	INTÉGRATION DES RÉSULTATS DANS UN SIMULATEUR RÉSERVOIR .....	180
3	VALIDATION EXPÉRIMENTALE.....	181
 <b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....		<b>185</b>
<b>Liste des publications et brevets</b> .....		<b>190</b>
 <b>APPENDIX</b> .....		<b>191</b>

## Liste des figures

---

FIG. 1	Schématisation des différents couplages inhérents au transport réactif.....	33
FIG. 2	Représentation microscopique des espaces global et local.....	38
FIG. 3	Représentation graphique du principe de détermination des groupements $\omega_n$ .....	55
FIG. 4	Représentation des trois premières fonctions propres pour $PeDa = 10$ .....	55
FIG. 5	Profil du moment adimensionné $\mu_0$ en régime asymptotique pour différents $PeDa$ .....	56
FIG. 6	Coefficient réactif apparent adimensionné ( $\omega_0^2$ ) en fonction du nombre $PeDa$ .....	57
FIG. 7	Efficacité de réaction en fonction de $PeDa$ .....	58
FIG. 8	Vitesse moyenne du soluté adimensionnée en fonction du paramètre $PeDa$ .....	59
FIG. 9	Estimation de l'erreur commise lors de l'évaluation de la série $D_C^*$ .....	61
FIG. 10	Composante convective du coefficient de dispersion adimensionnée en fonction de $PeDa$ ....	61
FIG. 11	Spectres propres pour différents $PeDa$ .....	65
FIG. 12	Quantification du régime asymptotique en fonction de $PeDa$ .....	65
FIG. 13	Coefficient réactif apparent adimensionné ( $\omega_0^2$ ) en fonction de $PeDa$ pour la sphère.....	68
FIG. 14	Efficacité de la réaction dans la sphère (orange) et comparaison avec le cylindre (vert) .....	68
FIG. 15	Comparaison entre les profils de concentration de la sphère et du capillaire .....	70
FIG. 16	Rapport entre l'efficacité de réaction du pore et de sa restriction .....	70
FIG. 17	Schématisation du déplacement .....	71
FIG. 18	Illustration de la méthode de calcul par régression linéaire pour le coefficient $D'$ .....	74
FIG. 19	Distances à la paroi dans un triangle équilatéral.....	75
FIG. 20	Schématisation d'une réflexion .....	76
FIG. 21	Champ de vitesse dans un capillaire triangulaire.....	81
FIG. 22	Paramètres macroscopiques adimensionnés du transport réactif (différentes géométries).....	82
FIG. 23	Champs du moment local d'ordre 0 $\mu_0$ pour différents $PeDa$ et/ou différentes géométries .....	82
FIG. 24	Représentation d'une cellule unité.....	87
FIG. 25	Représentation d'un réseau régulier et d'un maillage désordonné.....	89
FIG. 26	Maille hexagonale 2D d'un micromodèle (Stewart et Kim, 2004).....	89
FIG. 27	Schéma d'une orientation à $45^\circ$ .....	89
FIG. 28	Modélisation de canaux corrélés :.....	90
FIG. 29	Modification de la condition aux limites .....	94
FIG. 30	Profil longitudinal dans un seuil selon différents régimes convectifs et réactionnels .....	99
FIG. 31	Résolution du transport dans un canal complet .....	106
FIG. 32	Interprétation géométrique de la méthode de Newton-Raphson.....	109
FIG. 33	Représentation graphique de la Jacobienne pour un réseau bidimensionnel (5*5).....	110

FIG. 34	Algorithme général du transport réactif .....	112
FIG. 35	Algorithme de transport réactif sans changement de géométries.....	113
FIG. 36	Algorithme du changement de géométrie induit par le transport réactif .....	114
FIG. 37	Longueur du canal et ses projections .....	118
FIG. 38	Coefficient de réaction $\gamma'$ à l'échelle du réseau .....	122
FIG. 39	Coefficient de convection $v'$ à l'échelle du réseau .....	123
FIG. 40	Coefficient de dispersion $D'$ à l'échelle du réseau.....	125
FIG. 41	Coefficients du transport réactif pour un milieu réel .....	126
FIG. 42	Impact des réactions sur le transport en fonction de $PeDa'$ et $Pe^*$ .....	129
FIG. 43	Nombres adimensionnels macroscopiques vs nombres adimensionnels microscopiques .....	131
FIG. 44	Représentation des Iso- $PeDa$ en coordonnées ( $PeDa'$ , $Pe^*$ ). .....	132
FIG. 45	Impact des réactions sur le transport en fonction de $PeDa$ et $Pe$ . .....	132
FIG. 46	Classification des déformations en fonction de $\chi$ et $PeDa$ .....	133
FIG. 47	Influence des nombres adimensionnels sur les lois $K-\Phi$ .....	136
FIG. 48	Relations $K-\Phi$ pour différents $PeDa$ et $\chi$ pour une dissolution dans un milieu réel .....	137
FIG. 49	Épaisseur de la couche dissoute en fonction de la distribution initiale de taille de pores.....	137
FIG. 50	Cycle diagénétique dans un réseau uniforme.....	140
FIG. 51	Cycle diagénétique pour une distribution de tailles de pores.....	140
FIG. 52	Degré de saturation $S$ par rapport à l'état de référence ( $T=298K$ et $P=1bar$ ).....	151
FIG. 53	Solubilité de $CaCO_3$ selon le pH à $25^\circ C$ .....	152
FIG. 54	Mécanismes de dissolution/précipitation prépondérants selon le degré de saturation $S$ .....	153
FIG. 55	Résultats des différentes tentatives de traitement calcitique.....	158
FIG. 56	Montage expérimental de l'électrodéposition (étude de faisabilité).....	159
FIG. 57	Allure d'une courbe d'entartrage .....	159
FIG. 58	Électrodéposition sur une plaque de verre conductrice.....	160
FIG. 59	Schéma du dispositif expérimental .....	161
FIG. 60	Photographie du micromodèle utilisé .....	161
FIG. 61	Déposition de calcite à $PeDa$ élevé (100) et $Da$ faible (0,05) .....	163
FIG. 62	Déposition de calcite à $PeDa$ élevé (100) et $Da$ élevé (5) .....	163
FIG. 63	Système expérimental pour une altération homogène .....	164
FIG. 64	Porosimétrie mercure .....	165
FIG. 65	Comparaison entre les courbes de $k_r$ gaz/eau expérimentale et numérique .....	166
FIG. 66	Relations $K-\Phi$ numériques et expérimentale (Egermann <i>et al.</i> , 1995) .....	167
FIG. 67	Flux intrinsèque de dissolution et constante de vitesse linéarisée .....	167
FIG. 68	Validation de l'hypothèse de quasi-statisme au niveau macroscopique.....	169
FIG. 69	Relations $K-\Phi$ en fonction de $PeDa$ et comparaison expérimentale .....	172
FIG. 70	Organigramme de la résolution du transport réactif au sein d'un simulateur réservoir.....	183
FIG. 71	Organigramme de l'intégration de l'outil PNM au sein d'un simulateur réservoir .....	184

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 Premiers zéros des deux premières fonctions de Bessel de type 1 .....	54
Tableau 2 Expressions analytiques des paramètres du transport réactif .....	79
Tableau 3 Exemples de distributions de tailles de pores .....	91
Tableau 4 Coordonnées du vecteur $e_j$ dans le référentiel d'un réseau régulier .....	116
Tableau 5 Allures du champ de concentration à l'échelle du réseau .....	130
Tableau 6 Classification des déformations en fonction de $PeDa$ et $Pe$ .....	134
Tableau 7 Nombres adimensionnels initiaux pour les dissolutions simulées sur milieu réel.....	137
Tableau 8 Réaction principale selon le pH (d'après Chou et <i>al.</i> (1989)).....	148
Tableau 9 Données thermodynamiques du carbonate de calcium ( $T=298K$ et $P=1bar$ ) .....	150
Tableau 10 Paramètres géométriques du PNM .....	166



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

# Introduction

---

Ce chapitre a vocation à préciser le pourquoi et le comment de cette étude. Nous rappellerons brièvement le contexte général du stockage géologique du dioxyde de carbone, puis la problématique spécifique aux interactions roche/fluide générées par l'injection du CO<sub>2</sub>. Nous présenterons les questions auxquelles cette thèse a eu pour objectif de répondre ainsi que la démarche mise en œuvre pour y parvenir.

## 1 Contexte

En vue de contrôler les émissions de gaz à effet de serre, il a été envisagé de capturer le CO<sub>2</sub> en sortie d'installations fixes qui en produisent d'importantes quantités, telles que les centrales thermiques, les cimenteries, les aciéries... L'idée majoritairement acceptée quant au devenir de ce gaz est de l'injecter dans des réservoirs géologiques : soit des aquifères non potables, soit des réservoirs de pétrole déplétés ou en fin de vie. Les sites retenus recevront d'importantes quantités de CO<sub>2</sub> -de l'ordre de 1 à 4 millions de tonnes par an sur plusieurs dizaines d'années- et devront être en mesure de le stocker à très long terme -typiquement le millier d'années.

Or le CO<sub>2</sub> n'est pas un gaz inerte. En modifiant la composition chimique de l'eau en place, il peut provoquer d'importants déséquilibres thermodynamiques et chimiques à l'origine d'interactions roche/fluide. Ces réactions géochimiques sont de nature à changer la structure poreuse de la roche et ainsi à modifier les propriétés d'écoulement, entraînant potentiellement une décroissance de l'injectivité des puits. Or, d'un point de vue économique, la perte d'un ou plusieurs puits au cours du projet peut être rédhibitoire du fait des coûts de forage et d'équipement des nouveaux puits. D'autre part, l'éventualité de fuites est gênante quant au rendement global de l'opération, mais aussi au niveau de l'acceptation du public. Les opérateurs doivent donc s'assurer de la viabilité et de la pérennité du stockage au moyen de simulations à l'échelle du bassin.

Vérifier la pérennité d'un stockage consiste à évaluer la qualité du piégeage. Le CO<sub>2</sub> ne doit pas remonter à la surface (ou seulement très lentement) en s'infiltrant à travers les imperfections de la roche de couverture, qu'elles soient antérieures à l'injection ou causées par l'attaque acide issue de la dissolution du CO<sub>2</sub>. Trois types de piégeage existent, listés ici par ordre de fiabilité, *i.e.* en fonction de la réduction de mobilité des espèces CO<sub>2</sub> :

- le piégeage hydrodynamique dans lequel l'expansion du panache de CO<sub>2</sub>, en particulier vers la surface, est limitée par des barrières stratigraphiques (échelle du réservoir) ou, à l'arrière du front, une fois la phase d'injection terminée, par des effets capillaires (échelle du pore). Ces derniers sont responsables d'une imbibition de la saumure causant des discontinuités dans la phase gazeuse ou supercritique. Ce piégeage capillaire est d'autant plus important en volume que la distance parcourue par le panache avant d'atteindre le toit du réservoir est grande.

- le piégeage par solubilisation où le CO<sub>2</sub> se dissout progressivement dans la saumure pour être ensuite transporté par advection-diffusion dans le réservoir. A l'échelle locale, l'équilibre peut être rapidement atteint par diffusion moléculaire mais à l'échelle globale, le temps caractéristique de ce piégeage sera contraint par la vitesse des écoulements qui évacuent l'eau saturée en CO<sub>2</sub>.
- le piégeage minéral provient de la précipitation des carbonates. Il assure la plus grande sûreté mais peut aussi avoir des conséquences fâcheuses sur la porosité et la perméabilité du réservoir.

La viabilité du projet est, quant à elle, tributaire de l'injectivité des puits qui conditionne le coût *via* la pression nécessaire pour injecter une masse donnée de CO<sub>2</sub>. Or, l'injectivité évolue lors d'une injection de CO<sub>2</sub>. En fait, différents mécanismes peuvent expliquer cette évolution selon la distance au puits à laquelle on se trouve :

- aux abords du puits, l'injection de CO<sub>2</sub> pur cause un assèchement du milieu. La déshydratation de la roche modifie les propriétés mécaniques de celle-ci et peut entraîner un affaissement du puits si une trop forte pression est exercée. Par ailleurs, le séchage cause la précipitation de sels qui peuvent, en raison des forts taux de cisaillement, être arrachés puis agrégés aux niveaux de certaines restrictions entre pores, diminuant de fait la perméabilité.
- dans la zone diphasique, le CO<sub>2</sub> présent en grande quantité peut fortement acidifier l'eau et la rendre très agressive entraînant d'importantes dissolutions. Dans une roche calcaire, la dissolution des ciments, outre l'affaiblissement mécanique de l'ensemble, peut causer une libération de fines susceptible de provoquer un effondrement de la perméabilité. La perméabilité peut être aussi affectée pour des raisons purement chimiques. Selon les variations des conditions thermodynamiques *in situ*, et surtout en contact avec les eaux du réservoir potentiellement incompatibles, les ions émis peuvent en effet précipiter. La probabilité est d'autant plus élevée que le carbonate de calcium est très peu soluble dans l'eau.
- dans la zone monophasique, où le CO<sub>2</sub> n'est présent que sous forme dissoute, le déséquilibre chimique est plus faible. La saumure acidifiée provient de la diffusion mais surtout de la convection des espèces loin du panache gazeux ou supercritique par les écoulements régionaux. Ce faible déséquilibre peut néanmoins, sur le long terme, entraîner, par dissolution et précipitation, des modifications de structure conséquentes.

Pour prévoir les conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub>, des simulateurs numériques aptes à rendre compte des écoulements réactifs sont donc nécessaires. Ils seront à même de fournir une aide à la décision quant aux quantités à injecter et aux débits à utiliser pour éviter une baisse d'injectivité tout en satisfaisant aux exigences économiques. Pour cela, ils ont besoin de modèles fiables sur le transport d'une espèce interagissant avec la surface d'un milieu poreux.

## 2 Problématique

A l'échelle d'un réservoir, une équation macroscopique, basée sur l'homogénéisation de paramètres au sein d'une maille, est utilisée pour résoudre les phénomènes, tant pour des questions de temps numérique que de caractérisation géologique. En particulier, résoudre le transport d'une espèce

chimique consiste à déterminer sa concentration moyenne dans chaque bloc. Si cette espèce n'est soumise qu'à des réactions volumiques homogènes, sa concentration est gouvernée par l'équation classique suivante :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{v}} \bar{c} - \bar{\mathbf{D}} \cdot \nabla \bar{c}) + \bar{\gamma} \cdot (\bar{c} - c^*) = 0 \quad (1)$$

où  $\bar{c}$  est la concentration moyenne d'une espèce donnée dans une maille,  
 $c^*$  la concentration d'équilibre de cette espèce,  
 $\bar{\gamma}$  la cinétique de la réaction globale,  
 $\bar{\mathbf{v}}$  la vitesse interstitielle du fluide, et  
 $\bar{\mathbf{D}}$  la dispersion (diffusion effective) de cette espèce.

Le terme source  $\bar{\gamma} \cdot (\bar{c} - c^*)$  représente le taux net de création ou de disparition de l'espèce. Il est calculé par un module géochimique en considérant l'ensemble du système chimique (supposé fermé). Il est, dans notre cas, linéarisé suivant une loi cinétique du premier ordre. Les paramètres  $\bar{\gamma}$  et  $c^*$  de ce terme sont fonction de la concentration moyenne de la maille. Or, pour le système réel ouvert, la concentration moyenne dépend de ces paramètres. Il s'agit donc d'un système totalement couplé, résolu par une approche itérative.

En revanche, pour des réactions surfaciques, l'équation (1) n'est théoriquement plus valide. En effet, pour un transfert de masse lent vis-à-vis de la cinétique intrinsèque, le profil de concentration n'est plus uniforme à l'échelle du pore. Cette particularité peut paraître insignifiante au regard des gradients observés à l'échelle du réservoir. Cependant, elle entraîne une modification des propriétés de transport et peut donc conduire, si elle est négligée, à des simulations erronées sur la propagation des espèces et sur les zones impactées par les réactions. Ainsi, en présence de réactions surfaciques, l'équation locale de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{v}}^* \bar{c} - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla \bar{c}) + \bar{\gamma}^* \cdot (\bar{c} - c^*) = 0 \quad (2)$$

où l'exposant "\*" symbolise les paramètres propres à l'espèce, soit, de manière explicite,  
 $\bar{\gamma}^*$  le coefficient réactif apparent de l'espèce (soluté),  
 $\bar{\mathbf{v}}^*$  la vitesse moyenne du soluté, et  
 $\bar{\mathbf{D}}^*$  son tenseur dispersif moyen.

En fait, les spécificités des réactions surfaciques sont généralement considérées en ajoutant des correctifs, souvent déterminés empiriquement, aux paramètres de l'équation (1). Ces coefficients de proportionnalité de réaction, convection et dispersion seront notés  $\bar{\gamma}'$ ,  $\bar{\mathbf{v}}'$  et  $\bar{\mathbf{D}}'$ , respectivement.

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{v}}' \times \bar{\mathbf{v}} \bar{c} - (\bar{\mathbf{D}}' \times \bar{\mathbf{D}}) \cdot \nabla \bar{c}) + \bar{\gamma}' \times \bar{\gamma} \cdot (\bar{c} - c^*) = 0 \quad (3)$$

où x représente la multiplication terme à terme des tenseurs d'ordre 0, 1 ou 2.

Par ailleurs, les phénomènes de précipitation/dissolution modifient la structure du milieu poreux et donc ses propriétés pétrophysiques intrinsèques (porosité, perméabilité) ou diphasiques (perméabilité relative, pression capillaire). La variation de porosité est déduite du module géochimique en calculant le nombre de moles puis le volume de minéral dissous ou précipité. Cette variation peut

être plus ou moins précise selon la prise en compte du transfert dans la réaction chimique, c'est-à-dire selon la bonne évaluation du coefficient  $\bar{\gamma}'$ , aussi appelé efficacité de réaction. Il est en revanche plus délicat d'en déduire une variation de perméabilité. En effet, son évolution dépend des caractéristiques locales des déformations (pores, restrictions, chemins d'écoulement, etc.) qui ne peuvent être considérées à cette échelle. Il existe bien des lois empiriques ou semi-empiriques (basées initialement sur un modèle simple tel que le faisceau de tubes capillaires) reliant la porosité à la perméabilité, mais ces relations sont calées pour un faciès (type de roche) donné et ne sont pas aptes à prédire le changement de perméabilité lorsque la structure n'est pas modifiée de manière homothétique.

### 3 Objectifs

Le but de ce travail de thèse est de développer une méthode pour obtenir physiquement les coefficients de proportionnalité et les lois perméabilité-porosité, en résolvant le problème de transport à l'échelle du pore puis en en déduisant les paramètres macroscopiques correspondant à l'échelle de la carotte. De cette manière, la structure du milieu et les effets locaux seront considérés. Pour ce faire, nous proposons d'utiliser l'approche du réseau de pores.

Cette approche est un outil efficace pour étudier les phénomènes se déroulant à l'échelle du pore. Il s'agit d'une représentation conceptuelle d'un milieu poreux dans laquelle celui-ci est modélisé par un réseau tridimensionnel de pores interconnectés par des canaux plus étroits, respectant de ce fait la nature convergente/divergente des pores. Ainsi, ce modèle offre une simplification de la morphologie en des éléments simples, pour lesquels un premier changement d'échelle est envisageable, tout en considérant explicitement la topologie (connexion, tortuosité, etc.)

Nous nous intéresserons à la zone loin du puits, où une unique phase fluide (saumure acide) est présente et où le déséquilibre chimique demeure faible. Il sera dès lors envisageable de découpler la résolution du transport et les modifications structurales induites, en résolvant le transport et l'écoulement pour une géométrie donnée, puis en déterminant le changement de structure à l'aide de la solution précédemment trouvée. Pour les déformations lentes de cette région, un régime asymptotique, caractérisé par des coefficients de proportionnalité constants, peut se développer.

Enfin, nous présenterons les résultats à l'aide de nombres adimensionnels afin d'être prédictifs et pas seulement descriptifs. L'objectif final est d'intégrer les relations adimensionnées dans un simulateur réservoir pour améliorer ses prévisions.

### 4 Stratégie

Tout d'abord, la géochimie sera modélisée par une simple loi cinétique du premier ordre. Nous nous focaliserons sur les propriétés du transport et ne chercherons pas à complexifier la chimie. En effet, il est impossible de modéliser une par une toutes les lois cinétiques existantes. Dans un but de prédictibilité, le terme source sera donc résumé à la version linéarisée d'un taux de variation calculé par un module géochimique.

Puisqu'à l'échelle du réseau nous utiliserons déjà une équation macroscopique afin d'optimiser le temps de résolution, la première étape consiste à déterminer les coefficients de proportionnalité du transport pour chaque gorge et corps de pore du réseau représentés par des éléments géométriques simples : capillaire circulaire, triangulaire ou elliptique pour les premiers, sphère ou cube pour les

seconds. Pour ce faire, nous pouvons soit résoudre le problème aux valeurs propres, reliant les propriétés locales aux paramètres macroscopiques comme démontré dans la théorie des moments, soit, à défaut d'une solution analytique, déduire ces coefficients de l'étude de la propagation d'un nuage de particules réactives en utilisant les méthodes de marche aléatoire (Partie I).

Une fois ces coefficients calculés, le champ de concentration moyenne à l'échelle du réseau sera déterminé numériquement par inversion matricielle (Partie II). Les équations traduiront la conservation de la masse aux nœuds à partir des flux entre pores. Ces derniers seront calculés analytiquement en résolvant l'équation différentielle gouvernant le profil longitudinal de concentration dans les canaux. Nous pouvons effectuer un parallèle avec la résolution du champ de pression à l'aide des conductances hydrauliques déduites de la loi de Poiseuille. Plus précisément, nous chercherons la solution asymptotique du système pour laquelle le champ de concentration relaxe uniformément vers l'équilibre en l'absence de perturbations extérieures (réseau périodique).

Pour ce champ de concentration, nous pouvons déterminer les coefficients de proportionnalité à l'échelle du réseau, qui doivent être intégrés au simulateur réservoir, en calculant les moments spatiaux. Aux temps longs (régime asymptotique), ces coefficients sont indépendants du temps. Ils sont fonction du type de roche et des régimes d'écoulement réactif.

Du champ de concentration moyen déterminé à la seconde étape et de la connaissance du transport réactif dans chaque pore acquise à la première étape, la croissance ou la réduction du diamètre des pores peut être calculée. Elle est contrôlée par la vitesse de l'interface roche/fluide, elle-même tirée des flux réactifs locaux. De cette évolution de la distribution de tailles de pores, et d'après les techniques usuelles de l'approche réseau, une nouvelle porosité et perméabilité sont déduites. Ainsi, on pourra corrélérer la perméabilité et la porosité d'après une modélisation physique du phénomène de transport réactif prenant en compte l'effet de la structure, ce que des lois génériques, telles que Kozeny-Carman, sont incapables de faire sauf si modifiées de manière *ad-hoc*. Ces relations perméabilité-porosité, différentes selon les régimes d'écoulement réactif et la nature du milieu, pourront être, le cas échéant, exprimées à l'aide de fonctions analytiques (loi puissances ou polynômes). Elles serviront à calculer la nouvelle perméabilité en fonction de la nouvelle porosité déterminée par le module géochimique.

En parallèle de ce travail analytique et numérique, des expériences sont réalisées pour confronter cette modélisation à des cas réels (Partie III). D'un point de vue qualitatif, tout d'abord, nous observerons, au sein de micromodèles en verre, la répartition d'un dépôt de calcite. Comme il n'existe initialement aucune affinité entre le verre et les grains de carbonate de calcium, un protocole expérimental, mis au point pour permettre une nucléation intense et homogène, sera décrit. Ces observations permettront de valider la description intuitée des figures de dépôt. Pour obtenir des données plus quantitatives, nous étudierons une expérience d'altération acide uniforme sur une carotte calcaire en nous intéressant plus particulièrement aux évolutions de perméabilité et porosité. Bien que les conditions de cette expérience, menée par Egermann et *al.* (2005), ne correspondront pas pleinement au cadre de nos hypothèses de travail, l'adéquation avec une modélisation dérivée montrera que les mécanismes et les temps caractéristiques d'un phénomène de dissolution ont été correctement identifiés et appréhendés.

# État de l'art

---

Selon la finalité retenue, l'étude du transport réactif peut être subdivisée en deux champs d'investigation. Dans le domaine catalytique, l'accent est porté sur le calcul des taux de création et de disparition des espèces (Sharratt et Mann, 1987 ; Rieckmann et Keil, 1997) et sur leur optimisation en jouant sur la vitesse et la direction des écoulements au regard des vitesses intrinsèques de réaction. En revanche, si on cherche à modéliser le transport d'une espèce et que les réactions ne sont qu'un effet secondaire, indésirable ou non, on est amené à se focaliser sur les éventuelles modifications de propriétés pétrophysiques susceptibles d'impacter les propriétés d'écoulement. Ces modifications peuvent être dues à la formation et la croissance d'un biofilm (Stewart et Kim, 2004), à l'adsorption d'asphaltènes (Sahimi et *al.*, 2000) à l'impact de radionucléides (Lagneau, 2000), à la dissolution par un acide (Golfier, 2001) ou, en ce qui nous concerne plus particulièrement, à une injection de CO<sub>2</sub> (Luquot, 2008).

Pour ces interactions roche-fluide, deux nombres adimensionnels gouvernant les phénomènes ont été mis en avant : le nombre de Péclet ( $Pe$ ) comparant convection et diffusion et le nombre et Damköhler ( $Da$ ) confrontant vitesse de réaction et convection. Il a été montré que les figures de précipitation/dissolution pouvaient être classées en fonction de ces deux nombres (Daccord et *al.*, 1993). Ces différents régimes seront détaillés ultérieurement. Toutefois, à l'échelle de la carotte (Golfier et *al.*, 2004), seule la cinétique apparente est considérée alors qu'à l'échelle du pore (Bekri et *al.*, 1995), les phénomènes sont fonction de la cinétique intrinsèque et prennent donc explicitement en compte le transfert de masse. Par conséquent, dans la littérature, ces nombres adimensionnels peuvent refléter des mécanismes légèrement différents, selon l'échelle d'observation choisie.

Quoiqu'il en soit, les travaux antérieurs ont mis en évidence l'importance des phénomènes locaux et ont recommandé l'utilisation d'une approche multi-échelles basée sur un modèle initialement développé au niveau du pore. Lagneau (2000), qui a étudié les systèmes géochimiques potentiellement colmatant (réduction de porosité), souligne la difficulté à appréhender par des lois empiriques les phénomènes se déroulant à la petite échelle et, par conséquent, à utiliser ces lois pour relier les grandeurs macroscopiques entre elles. En particulier, les expériences de percolation réactive de Luquot (2008) ont montré que la relation de Kozeny-Carman, reliant la porosité à la perméabilité, n'était pas applicable directement. Différentes variations ont été constatées en fonction du débit ( $Pe$ ), de l'agressivité de la solution ( $Da$ ) et de l'hétérogénéité du milieu (type de roche). Par conséquent, s'il est possible de conserver une représentation du type loi puissance, l'exposant doit être variable et déterminé selon les régimes d'écoulement réactif (Bernabe et *al.*, 2003 ; Egermann et *al.*, 2005 ; Izgec et *al.*, 2008). Par ailleurs, comme l'évolution d'un système dépend étroitement de la valeur des nombres  $Pe$  et  $Da$ , il est difficile d'extrapoler des mesures réalisées en laboratoire à la prédiction de l'évolution d'un réservoir à moyen-long terme (Noirel, 2005) en raison des fortes différences au sein des domaines spatiaux (conditions aux limites) et temporels. D'où l'intérêt des modèles numériques.

Cependant, les modèles construits à partir d'une représentation explicite de la structure de la roche requièrent des expériences confirmant ou infirmant la modélisation des phénomènes à l'échelle du pore. Outre les expériences sur micromodèles (Vayenas et *al.*, 2002 ; Ghaderi et *al.*, 2009), l'observation et l'étude des couches dissoutes ou déposées dans des échantillons réels, par des techniques quantitatives d'imageries 3D (microtomographie), sont à même d'améliorer la compréhension des interactions roche-fluide (Noirel et *al.*, 2005 ; Bernard, 2005).

Dans la suite de ce chapitre, différents modèles développés pour résoudre le transport réactif et/ou les modifications de structure poreuse seront présentés. Nous les avons classés selon l'angle d'approche utilisé. On pourra aussi se référer au travail bibliographique de Sahimi et *al.* (1990) qui compare les modèles d'interactions roche-fluide dans un milieu poreux.

## 1 Modèles analytiques

Schechter et Gidley (1969) ont bâti une des toutes premières théories pour décrire les changements de structure poreuse causés par des réactions surfaciques. Leur milieu poreux est représenté par une distribution spatialement aléatoire de capillaires (pores), de longueur fixée mais de sections de différentes tailles. La connectivité du milieu est exprimée à partir de la densité des capillaires, de leur position et de leur volume. La perméabilité est calculée, non pas en résolvant l'écoulement, mais analytiquement, à l'aide de la connectivité et de la conductivité des capillaires. De même la porosité est donnée en fonction de la distribution de tailles des capillaires.

L'intérêt de cette approche est que l'évolution des propriétés pétrophysiques est directement obtenue de la distribution de tailles des pores. Pour connaître les modifications de cette dernière, l'étude a été simplifiée en ne s'intéressant qu'à chaque capillaire individuellement. L'inconvénient est que le transport réactif n'est pas résolu à l'échelle du système, alors qu'il est clair que la déformation d'un pore dépendra de la répartition globale du champ de concentration. Il en résulte que cette théorie présente un intérêt certain pour décrire les régimes de dissolution/déposition lorsque le transport est fortement limité par la réaction. En effet, dans ce cas, la concentration d'un pore devient indépendante de ses voisins car il n'y a plus d'échange de soluté entre eux. A l'opposé, si les réactions surfaciques sont grandement limitantes, le champ de concentration peut être uniforme et il n'est plus nécessaire de résoudre le transport ce qui permet aussi au modèle de fournir des résultats cohérents. En revanche, pour les régimes intermédiaires, l'approche évoquée sous-estime l'influence de la connectivité et des restrictions. Cette méthode a été appliquée pour étudier la sulfatation dans les calcaires (Christman et Edgar, 1983).

La modélisation analytique du transport réactif à l'échelle du pore, inaugurée par Schechter et Gidley (1969), a été redémontrée rigoureusement pour un capillaire infini (Sankarasubramanian et Gill, 1973) à l'aide de la théorie des moments (Aris, 1956 ; Brenner, 1980 ; Adler, 1992). Les objectifs étaient de déterminer les coefficients macroscopiques qui interviennent dans l'équation de transport moyennée. Il a été démontré que la vitesse moyenne du soluté et son coefficient de dispersion sont différents de ceux d'un traceur passif, à cause de la non uniformité du profil transverse de concentration. Ces travaux ont ensuite été généralisés à des milieux périodiques quelconques (Shapiro et Brenner, 1986). Pour terminer, il est possible d'appliquer directement cette théorie à un ensemble de pores (Dorfman, 2003), mais au prix d'une abstraction mathématique qui joue au détriment de la conceptualisation nécessaire à l'interprétation physique. En effet, les caractéristiques de la structure



(distribution de tailles de pores, connectivité, etc.) ne sont pas spécifiées et donc leurs conséquences sur le transport ne peuvent être montrées.

## 2 Modèles numériques

Avec le développement des capacités de calcul, les descriptions analytiques ont été réduites à la portion congrue. L'avantage des modèles numériques est que la discrétisation conduit à des simplifications : alors qu'une résolution analytique demande de considérer l'ensemble des conditions aux limites, la résolution numérique consiste en la juxtaposition de sous-problèmes simples à résoudre, chacun dépendant uniquement de la solution de ses proches voisins. Le numérique permet aussi de trouver des solutions approximatives à des problèmes non linéaires, insolubles analytiquement. En revanche, cette simplicité formelle peut causer des problèmes de convergence en raison d'oscillations dues au fait que l'information n'est transmise qu'à un ou quelques voisins, selon l'ordre de la discrétisation choisie (Zheng et Bennett, 2002). De plus, les modèles numériques sont moins précis que les modèles analytiques à cause de l'additivité des erreurs, responsable d'une dispersion numérique.

### 2.1 Représentation du milieu

A l'échelle intermédiaire de la carotte, il est possible de représenter un milieu poreux (Sahimi et al., 1990) soit en adoptant une vision homogénéisée au sein de laquelle le milieu poreux est assimilé à un milieu continu, soit en utilisant un modèle discret qui distingue explicitement la phase solide des phases fluides (Adler et al., 1990).

#### 2.1.1 Approche du *continuum*

Les modèles continus permettent d'écrire les équations de conservation (masse, énergie, quantité de mouvement) sans se préoccuper de la structure locale nécessairement complexe. Les différentes équations utilisées découlent généralement d'observations empiriques, *e.g.* loi de Darcy, corrigées ultérieurement mais en gardant le formalisme initial (ajout des perméabilités relatives par exemple). Ces modèles décrivent relativement bien l'écoulement et le transport, tant que les paramètres adéquats sont correctement déterminés expérimentalement. C'est pourquoi, en raison de leur simplicité d'utilisation, ces modèles sont couramment utilisés dans l'ingénierie des réservoirs. Cependant, comme ces coefficients sont mesurés pour un type de milieu donné, les modèles continus deviennent erronés si les réactions perturbent fortement la structure (Sahimi et al., 1990), à moins qu'il ne soit possible de prévoir l'évolution des paramètres macroscopiques.

#### 2.1.2 Modèles reconstruits

Par modèles reconstruits, on entend une modélisation basée sur une description déterministe du milieu poreux à l'échelle locale. Le milieu est reconstitué directement de manière binaire : la maille est soit non poreuse et imperméable (solide), soit totalement poreuse (vide) (Adler, 1992). Le transport réactif est résolu à l'aide des équations locales de conservation bien connues : les résultats sont alors établis sans équivoque (Salles et al., 1993 ; Bekri et al., 1997). En revanche, à cause de la discrétisation fine nécessaire, les capacités de calcul limitent l'utilisation de ces modèles à quelques pores uniquement si l'on souhaite rapidement des résultats.

### 2.1.3 Approche du réseau de pores

Les modèles réseau (Sharratt et Mann, 1987 ; Hoefner et Fogler, 1988 ; Rieckmann et Keil, 1997) essayent de pallier les limitations principales des deux précédentes approches. A l'instar des modèles reconstruits, ils considèrent encore la topologie de l'espace poral, autrement dit, ils définissent un réseau de pore, d'où le nom des modèles. En revanche, la morphologie locale est simplifiée et schématisée par des éléments basiques (cylindres, sphères, prismes...). Aussi dans chaque élément, il est désormais possible de trouver une solution analytique aux problèmes d'écoulement et de transport.

Par conséquent, comparés aux modèles reconstruits, les modèles réseaux offrent la possibilité de travailler sur un ensemble de pores beaucoup plus large (quelques milliers), puisqu'il n'est plus nécessaire de discrétiser autant l'échelle locale. La démultiplication de la taille du système donne une représentativité accrue aux valeurs moyennes globales. Elles peuvent donc être utilisées pour trouver une description correcte du transport à l'échelle de la carotte.

Par rapport au *continuum*, les effets des connectivités et de la distribution de tailles de pores sont directement pris en compte, ce qui restreint la marge d'erreur puisque le changement d'échelle n'est effectué qu'au sein d'une même phase. L'approche réseau peut aussi aider à la compréhension des phénomènes en permettant de constater les particularités locales des interactions roche-fluide. Ces spécificités peuvent être vérifiées expérimentalement.

## 2.2 Résolution du transport réactif

Les techniques de résolution du transport se subdivisent en deux courants majeurs : la méthode Eulérienne des éléments ou différences finis et l'approche Lagrangienne de la marche aléatoire.

### 2.2.1 Marche aléatoire

La marche aléatoire est exempte de dispersion numérique car on s'attache à la description de la trajectoire de chaque particule. Aussi ces modèles sont généralement utilisés pour déterminer les coefficients macroscopiques de l'équation de transport du soluté tels que la vitesse moyenne, la diffusion moléculaire et la dispersion (Salles et *al.*, 1993 ; Bekri et *al.*, 1995).

Pour des particules ne perturbant pas l'écoulement, la marche aléatoire est traitée en décomposant le mouvement en contributions convective et dispersive. Dans le cas contraire, un bilan de force est requis (Sahimi et *al.*, 2000). La marche aléatoire peut être utilisée pour décrire les modifications de structure due à l'adsorption ou la désorption de particules, mais elle sert généralement à l'étude des réductions de perméabilité dues au colmatage des seuils par exclusion stérique ou pontage (Imdakm et Sahimi, 1991).

### 2.2.2 Différences ou éléments finis

Pour ces modèles, l'écoulement et le transport sont résolus en écrivant la conservation de la quantité de mouvement ou de la masse dans chaque partie du milieu. Le problème revient alors à résoudre un système d'équations, par inversion matricielle directe, si ce dernier est linéaire, ou indirecte dans le cas contraire, *via* l'utilisation de la matrice Jacobienne. Bien que ces méthodes soient applicables quelle que soit la représentation du milieu choisie, nous détaillons dans la suite de ce point uniquement les modèles réseau, puisque nous adopterons cette approche.

Le réseau peut être constitué uniquement de capillaires interconnectés et ne peut posséder de corps de pore (Rieckmann et Keil, 1997 ; Suchomel et *al.*, 1998). Aux nœuds, on écrit simplement la conservation des flux. Aucune réaction n'y prend place puisqu'aucun volume n'y est associé. Ces modèles présentent donc le désavantage de ne pouvoir distinguer les différences de transport réactif entre le corps du pore et ses gorges. En revanche, ils présentent souvent une discrétisation plus fine dans les seuils et sont donc plus précis à ce niveau.

Généralement, les modélisations du transport proposées utilisent une équation macroscopique dont les coefficients de dispersion et de convection sont égaux à ceux d'un traceur inerte (Rieckmann et Keil, 1997 ; Alvarado et *al.*, 1997 ; Suchomel et *al.*, 1998 ; Stewart et Kim, 2004). Or cette approche n'est valable que lorsqu'on étudie des réactions volumiques ou des réactions impliquant des espèces gazeuses car la concentration peut être considérée comme uniforme au sein d'un pore. En revanche, puisque le transfert de masse n'est plus nécessairement limitant comparé à la cinétique intrinsèque, ces modèles ne pourront être systématiquement généralisés aux liquides : comme entrevue lors de l'introduction, l'équation de transport macroscopique devra être modifiée. On pourra alors utiliser les méthodes dérivées de la théorie des moments pour déterminer les coefficients corrects au sein d'un pore (Dykaar et Kitanidis, 1996).

En ce qui concerne l'étude des modifications structurales, les premiers modèles utilisant une approche du type réseau de pores ne résolvaient pas le champ de concentration moyenne (Hoefner et Fogler, 1988 ; Bhat, 1998 ; Egermann et *al.*, 2005). Hoefner et Fogler (1988) se sont intéressés, dans le contexte de la percolation acide, à la formation et à la propagation des *wormholes* dont les taux ont été estimés à l'aide d'une expression analytique. Bhat (1998) a étudié l'influence de différentes déformations (dissolution uniforme, précipitation uniforme, précipitation dans les seuils) sur la perméabilité et la porosité du milieu, sans faire le lien avec la chimie à l'origine de ces modifications. Egermann et *al.* (2005) ont modélisé différentes lois de dissolution à l'échelle du pore et simulé leurs conséquences sur les propriétés pétrophysiques. Ils ont ainsi obtenu un panel de lois perméabilité-porosité, approximées par des lois puissance, qu'ils ont comparé à leurs résultats expérimentaux. Cette démarche a permis d'expliquer le phénomène local à l'origine de la dissolution observée.

Stewart et Kim (2004) ont par ailleurs étudié le développement et la propagation d'un biofilm en lien avec le transport de nutriments. Ce modèle conditionne donc l'évolution de la perméabilité à des propriétés du transport. Les auteurs n'ont néanmoins pas cherché à obtenir des relations perméabilité-porosité ni à étudier l'influence des régimes réactionnels. En revanche, ils ont remarqué des oscillations dans la perméabilité dues à la compétition entre cisaillement et croissance du biofilm, qui varient de manière opposée. A noter que ces oscillations ont été observées par Sahimi (2000) au sujet de la déposition des asphaltènes.

### **3 Loi cinétique réelle ou linéarisée ?**

Le terme source de l'équation de transport réactif résulte de la sommation des taux de création ou de consommation de plusieurs réactions chimiques suivant des lois cinétiques potentiellement complexe impliquant plusieurs espèces. Le choix peut être fait de transcrire fidèlement ce terme dans le simulateur de transport (Rieckmann et Keil, 1997 ; Stewart et Kim, 2004). En revanche, cela limite la portée des résultats à un système donné et nécessite une modification du code de calcul à chaque nouveau cas. Par ailleurs, bon nombre d'études s'intéressant au transport des espèces n'utilisent qu'une

cinétique du premier ordre (Shapiro et Brenner, 1986 ; Sun et *al.*, 2008). L'idée sous-jacente consiste à linéariser le terme source pour en déduire à chaque itération le coefficient réactif apparent volumique à intégrer dans l'équation macroscopique. Ainsi, les modules de géochimie et de transport pourraient être améliorés séparément.

Cependant, à l'échelle de Darcy (basée sur l'approche du *continuum*), l'équation macroscopique de transport à utiliser serait différente dans le cas de réactions non linéaires. Il serait nécessaire d'incorporer des termes d'ordres plus élevés, par exemple des dérivées partielles du troisième ordre (L'Heureux, 2004). La question de savoir s'il est possible de linéariser le terme source avant de l'intégrer à une équation de transport macroscopique, dont le formalisme serait indépendant de la cinétique, reste donc en suspens. La valorisation future de ces travaux de thèse repose néanmoins sur ce postulat car seule une cinétique du premier ordre sera considérée.

## 4 Domaines de recherches voisins

Les modèles présentés concernent le transport et les modifications de structure au niveau de la matrice poreuse. En lien avec notre sujet de thèse, nous remarquons deux domaines connexes : l'étude des interactions dans les milieux fracturés et l'intérêt particulier pour les *wormholes*.

### 4.1 Interactions roche/fluide dans les milieux fracturés

Puisque l'écoulement passe préférentiellement par les fractures à l'échelle du réservoir, leur modification, due aux réactions de dissolution et précipitation, a un impact majeur sur la perméabilité absolue du milieu. L'étude du milieu fracturé se réduit essentiellement à l'étude d'une fracture unique, dont on cherche l'évolution de l'ouverture et de la rugosité en fonction de l'écoulement et de la cinétique (Mourzenko et *al.*, 1996 ; Bekri et *al.*, 1997). Ces modèles sont donc voisins de ceux développés pour évaluer les déformations de la matrice poreuse. En effet, les modèles reconstruits adoptent dans les deux cas une approche identique : seule l'échelle est différente. Par ailleurs, si la géométrie de la fracture est simplifiée, on peut déterminer analytiquement les profils de vitesses et de concentration entre le *bulk* et la paroi comme pour les modèles réseaux. Pour conclure, notons que les interactions roche/fluide dans une fracture ont été étudiées dans le cadre spécifique du CO<sub>2</sub> pour modéliser les perturbations causées par ce gaz dans des réservoirs carbonatés (Noirel, 2005).

### 4.2 Phénomène de *wormholing*

Le phénomène de *wormholing* est une dissolution particulière observée à l'échelle de la carotte lorsque le transfert de masse est limitant et qui est caractérisée par la détérioration de la matrice le long de chemins préférentiels. Mise à l'honneur dans le domaine pétrolier dans le but d'augmenter l'injectivité des puits par stimulation acide (Rowan, 1959), l'étude du *wormholing* a consisté à trouver les concentrations et débits optimaux d'acide qui créent un *wormhole* long et fortement conducteur (Fredd et Fogler, 1999 ; Golfier et *al.*, 2002). Le phénomène a généralement été simulé à l'échelle de Darcy, en utilisant deux équations de transport pour distinguer l'acheminement rapide *via* le *wormhole* de celui plus lent dû à la matrice (Golfier et *al.*, 2004).

# **PARTIE I**

## **À L'ÉCHELLE DU PORE**

# Nomenclature

LETTRES LATINES	
$a$	grand axe de l'ellipse (L)
$a_n$	constante normalisant le $n^{\text{ième}}$ vecteur propre
$A$	aire d'une section droite ( $L^2$ )
$A_n$	$n^{\text{ième}}$ coordonnée de $\mu_0$ dans la base $X_n$
$AR$	rapport d'aspect entre le diamètre du pore et celui de sa restriction
$b$	petit axe de l'ellipse (L)
$\mathbf{B}$	fluctuation par rapport à la moyenne de $\mu_1$ (L)
$c$	concentration locale ( $L^{-3} \cdot N$ )
$c^*$	concentration d'équilibre ( $L^{-3} \cdot N$ )
$\bar{c}$	concentration moyenne au niveau macroscopique ( $L^{-3} \cdot N$ )
$C$	concentration d'un élément du PNM ( $L^{-3} \cdot N$ )
$C_n$	$n^{\text{ième}}$ coordonnée de $\mathbf{B}$ dans la base $X'_n$
$d_n$	déplacement de la paroi dans sa direction normale (L)
$D$	coefficient de diffusion moléculaire ( $L^2 \cdot T^{-1}$ )
$\mathbf{D}^*$	dispersion moyenne du soluté ( $L^2 \cdot T^{-1}$ )
$\mathbf{D}_C^*$	partie convective du tenseur dispersif ( $L^2 \cdot T^{-1}$ )
$\mathbf{D}_M^*$	partie moléculaire du tenseur dispersif ( $L^2 \cdot T^{-1}$ )
$D^{TA}$	coefficient dispersif de Taylor-Aris ( $L^2 \cdot T^{-1}$ )
$D'$	coefficient de proportionnalité de dispersion (reflète les spécificités dues au transfert)
$D''$	coefficient de dispersion normalisée par le coefficient de diffusion
$Da$	nombre de Damköhler
$f$	fraction de la quantité initiale de soluté restant
$F_{uni}$	fonction de distribution ayant une densité de probabilité uniforme
$g$	fonction générique utilisée pour exprimer analytiquement $\gamma'$ , $v'$ et $D'$
$\mathbf{g}$	accélération gravitationnelle ( $L \cdot T^{-2}$ )
$h$	distance à un côté du triangle (L)
$I$	intégrale (aire) d'une portion d'ellipse ( $L^2$ )
$\mathbf{J}$	flux convecto-dispersif du soluté ( $L \cdot T^{-1}$ )
$l$	longueur caractéristique microscopique (L)
$L$	longueur caractéristique macroscopique (L)
$\mathbf{L}$	opérateur linéaire du transport microscopique
$\mathbf{m}_i$	$i^{\text{ème}}$ moment spatial global d'un élément ( $L^i$ )
$\mathbf{n}$	normale à la paroi
$n_{0\delta}$	nombre de particules comprises dans une couche d'épaisseur $\delta$ le long de la paroi (N)
$N_r$	nombre de particules réagissant (sous réserve d'avoir un flux suffisant) (N)
$p$	périmètre d'une section droite (L)
$P$	pression ( $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$ )
$Pe$	nombre de Péclet microscopique
$Pe^*$	nombre de Péclet macroscopique
$PeDa$	nombre de Péclet-Damköhler microscopique
$PeDa^*$	nombre de Péclet-Damköhler macroscopique
$Q$	quantité de soluté adimensionnée
$r$	coordonnée spatiale (L)
$\mathbf{r}$	vecteur spatial microscopique (L)
$R$	rayon (L)
$\mathbf{R}$	vecteur spatial macroscopique (L)
$\bar{\mathbf{R}}$	centre de masse du soluté (L)
$Re$	nombre de Reynolds
$S$	surface ( $L^2$ )
$t$	coordonnée temporelle (T)
$T$	temps caractéristique (T)
$\mathbf{v}$	vecteur vitesse local ( $L \cdot T^{-1}$ )
$\mathbf{v}^*$	vitesse moyenne du soluté ( $L \cdot T^{-1}$ )
$v'$	coefficient de proportionnalité de vitesse (reflète les spécificités dues au transfert)
$\bar{v}$	vitesse moyenne interstitielle du fluide ( $L \cdot T^{-1}$ )
$V$	volume ( $L^3$ )
$V_m$	volume molaire du minéral ( $L^3 \cdot N^{-1}$ )
$W_n$	intégrale sur l'espace locale de $X_n$
$X_n$	$n^{\text{ième}}$ vecteur propre (fonction) de la base orthonormale de l'opérateur $\mathbf{L}$
$X'_n$	$n^{\text{ième}}$ vecteur propre normalisé par la norme $N_1$ de $X_0$ i.e. $W_0$
$x, y, z$	coordonnées cartésiennes (L)

LETTRES GRECQUES		EXPOSANTS ET INDICES	
$\beta_{i(j)}$	$j^{\text{ième}}$ zéro de la $i^{\text{ième}}$ fonction de Bessel du premier type	0	initialement ou au début du régime asymptotique
$\gamma$	constante de vitesse de réaction par unité de volume (valeur intrinsèque) ( $T^{-1}$ )	$asy$	relatif au début du régime asymptotique
$\gamma^*$	coefficient réactif apparent du soluté ( $T^{-1}$ )	$c$	relatif au canal
$\gamma'$	efficacité de la réaction (reflète les spécificités dues au transfert de masse)	$F$	position finale de la particule (avant réflexion)
$\delta$	déplacement quadratique moyen dû à la diffusion (L)	$I$	position initiale de la particule
$\delta t$	pas de temps de la marche aléatoire (T)	$m$	relatif au minéral
$\eta$	écart relatif avec le profil asymptotique de concentration (norme $N_2$ )	$M$	position du choc avec la paroi
$\theta$	angle en coordonnées cylindriques	$p$	relatif au pore
$\kappa$	constante de vitesse de réaction par unité de surface (valeur intrinsèque) ( $L.T^{-1}$ )	$q_0$	espace local
$\lambda_n$	$n^{\text{ième}}$ valeur propre de l'opérateur L ( $s^{-1}$ )	$Q_\infty$	espace global
$\mu$	viscosité ( $M.L^{-1}.T^{-1}$ )	$r$	relatif à l'espace local
$\boldsymbol{\mu}$	$i^{\text{ième}}$ moment spatial local de l'élément ( $L^i$ )	$R$	relatif à l'espace global
$\nu$	coefficient stœchiométrique	$R$	position après réflexion
$\rho$	masse volumique ( $M.L^{-3}$ )	$s$	pour une réaction surfacique
$\sigma$	surface spécifique ( $L^{-1}$ )	$S_p$	relatif / évalué à la paroi
$\boldsymbol{\sigma}$	étalement du soluté ( $L^2$ )	$\nu$	pour une réaction volumique
$\tau$	rapport entre le petit et grand axe de l'ellipse	<b>SYMBOLES</b>	
$\Phi_r$	flux réagissant à la paroi ( $T^{-1}.N$ )	$\bar{\phantom{x}}$	valeur moyenne sur le réseau (sauf pour $\bar{c}$ )
$\psi$	préfacteur de $Pe^2$ dans l'expression de la dispersion de Taylor-Aris	'	valeur adimensionnée
$\omega_0$	coefficient réactif apparent normalisé par le temps caractéristique de diffusion (cf. $\omega_n$ )	*	description macroscopique du transport
$\omega_n$	groupement apparaissant lors de la résolution du problème de Sturm-Liouville	< , >	produit scalaire
		< >	opérateur "moyenne"
		exp	terme du second ordre décroissant dans le temps de manière exponentielle
		<b>I</b>	tenseur identité d'ordre 2
		$J_i$	$i^{\text{ième}}$ fonction de Bessel du premier type

En raison de l'importance accordée à l'analyse dimensionnelle au cours de cette thèse, les dimensions de chaque grandeur ont été spécifiées et non leurs unités usuelles. Sept grandeurs sont nécessaires pour exprimer toutes les autres. Dans le système international, celles sélectionnées sont :

- la masse  $M$
- la longueur  $L$
- le temps  $T$
- l'intensité électrique  $I$
- la température  $\Theta$
- l'intensité lumineuse  $J$
- la quantité de matière  $N$

# Description microscopique du transport réactif

Nous présenterons dans ce chapitre les équations qui permettent de décrire le transport d'un soluté réactif dans un milieu poreux à l'échelle locale. Nous considérerons successivement les équations du fluide, du soluté et du solide. Le système sera ensuite adimensionné pour révéler les nombres qui gouvernent le transport réactif à cette échelle.

## 1 Mise en équations

### 1.1 Équations de l'écoulement

Considérons un écoulement monophasique et supposons que les propriétés du fluide, telles que la densité ou la viscosité, soient constantes. L'écoulement est décrit par les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement.

En supposant le fluide incompressible, l'équation de continuité se réduit à :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (4)$$

Quant à la conservation de la quantité de mouvement, elle est régie par l'équation de Navier-Stokes qui s'écrit, pour un fluide newtonien,

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \mathbf{g} + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{v} \quad (5)$$

où  $P$  est la pression,  
 $\mu$  est la viscosité,  
 $\rho$  la masse volumique, et  
 $\mathbf{g}$  l'accélération gravitationnelle.

Cependant, dans un milieu poreux, les effets inertiels sont négligeables puisque le nombre de Reynolds est de l'ordre de  $10^{-4}$  si l'on considère une longueur caractéristique  $l$  de l'ordre de dix microns et une vitesse interstitielle moyenne  $\bar{v}$  d'environ un mètre par jour. D'autre part, la viscosité cinématique de l'eau dans les conditions standard est de  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s.

$$Re = \frac{\rho \cdot \bar{v} \cdot l}{\mu} \quad (6)$$

Si, en plus, on néglige les effets gravitationnels à l'échelle du pore, l'équation (5) se réduit, en régime permanent, à l'équation de Stokes :

$$\nabla P = \mu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (7)$$



A l'interface fluide-solide notée  $S_p$ , le fluide doit respecter la condition de non glissement : il se déplace à la vitesse de la paroi, notée  $\mathbf{v}_{Sp}$ , qui est non nulle à cause des modifications structurales dues aux réactions de dissolution ou de précipitation.

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{Sp} \quad \text{sur} \quad S_p \quad (8)$$

Pour terminer la caractérisation de l'écoulement, il resterait à donner les conditions aux frontières du domaine dans la phase fluide. Ces contraintes permettent de réduire l'ensemble des solutions physiquement acceptables à une solution unique. Toutefois, dans le but de fournir une description la plus générale possible du problème, nous n'explicitons aucun cas particulier ici.

## 1.2 Équations de transport

Ci-après sont exposées les lois contrôlant le champ de concentration  $c$  du soluté. Certains auteurs (Brenner, 1980 ; Shapiro et Brenner, 1988 ; Adler, 1992) ont préféré considérer les équations régissant la densité de probabilité de présence d'une particule. Leur choix est justifié par le fait que l'approche stochastique est plus pratique pour rendre compte de l'influence de la condition initiale, puisqu'il est possible d'associer, à une particule, une trajectoire (approche Lagrangienne), alors que la concentration est attachée à un volume immatériel (approche Eulérienne). Toutefois, nous décidons de discuter tout de suite de l'importance de la position initiale, pour pouvoir adopter, ensuite, l'écriture familière des équations de transport.

Tout d'abord, en l'absence de contrainte extérieure, la solution permanente du transport réactif correspond à une concentration uniformément égale à sa valeur d'équilibre, puisque les réactions conduisent à l'atténuation du profil dans le milieu. Ce cas trivial est donc sans intérêt. En revanche, entre la fin du régime transitoire et le début du régime permanent, il existe un régime asymptotique caractérisé par un profil décroissant de manière exponentielle (Shapiro et Brenner, 1988). Ce profil peut être déterminé analytiquement pour des géométries simples.

Dans le cas réactif, cette solution est, même aux temps longs, fonction de la condition initiale. Pour le comprendre, il faut imaginer qu'il existe, dans le milieu, des zones où les particules ont une plus grande probabilité de réagir, par exemple près des parois. Donc, la quantité de matière disponible ultérieurement est fonction de l'historique des positions des particules. Le champ de concentration dépend donc de la position initiale, de manière complexe. Cependant, il a été démontré (Shapiro et Brenner, 1986) qu'il est possible de séparer cette contribution initiale  $a_0$  du champ asymptotique. Alors, moyennant une normalisation appropriée, nous pourrions décrire le système indépendamment de sa valeur initiale et de son atténuation : il s'agira, pour reprendre la terminologie de Brenner et Shapiro, de la solution permanente du problème non stationnaire. Seule cette solution, notée  $c^\infty$ , est d'intérêt, puisque la description du phénomène de transport n'est plus assujettie au champ initial, qui reste souvent inconnu.

$$c(r,t) = a_0(r) c^\infty(r,t) (1 + \exp) \xrightarrow{\text{normalisation}} c^\infty(r,t) \quad (9)$$

### 1.2.1 Équation de conservation de la matière

Cette équation exprime le fait que la variation au cours du temps de la concentration est due, d'une part, au transport du soluté par convection et diffusion, et, d'autre part, aux éventuels apports externes causés par des réactions volumiques (au sein du fluide). Nous supposons que ces réactions

peuvent être modélisées par une cinétique du premier ordre dont la constante sera notée  $\gamma_v$ . Comme  $\gamma_v$  est positif, le soluté est consommé si sa concentration est supérieure à la valeur d'équilibre  $c^*$  (sursaturation) et créé dans le cas contraire (sousaturation).

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c - D \nabla^2 c + \gamma_v (c - c^*) = 0 \quad (10)$$

### 1.2.2 Conditions aux parois

Les conditions aux parois traduisent l'égalité entre le flux de transport et le flux réactionnel. Les réactions de surface sont modélisées par une loi cinétique du premier ordre.

$$(\mathbf{v}c - D \nabla c) \cdot \mathbf{n} = \kappa (c - c^*) \quad \text{sur } S_p \quad (11)$$

où  $\mathbf{n}$  est la normale à la paroi pointant vers le solide,  
 $\kappa$  est la constante de vitesse de réaction (positif).

### 1.3 Équation de déformation de la paroi

En accord avec la stœchiométrie de la réaction, il est possible de relier le flux de soluté au flux de solide précipité ou dissous. Celui-ci entraîne une variation de structure proportionnelle au volume molaire  $V_m$  du minéral. Ainsi d'après la relation (11), la vitesse de déformation de la paroi s'écrit :

$$\mathbf{v}_{sp} \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial d_n}{\partial t} = V_m \cdot \frac{v_m}{v} \cdot \kappa (c - c^*) \quad (12)$$

où  $d_n$  est le déplacement de la paroi dans sa direction normale orientée vers le solide,  
 $v$  et  $v_m$  sont les coefficients stœchiométriques du soluté et du minéral, respectivement.

## 2 Couplages du transport réactif

### 2.1 Couplage transport-écoulement

Dans le problème ci-dessus, l'écoulement est couplé avec le transport du soluté *via* la condition de non glissement (8) et l'équation de déformation (12). Pour lever cette dépendance, nous supposons que la durée nécessaire pour atteindre le profil de concentration asymptotique (éq. (9)) est très courte par rapport au temps caractéristique de déformation. Ce faisant, nous pouvons négliger la variation de la paroi lorsqu'on cherchera la solution asymptotique du transport :

$$\mathbf{v} = \mathbf{0} \quad \text{sur } S_p \quad (13)$$

Ainsi cette hypothèse de quasi-statisme, dont les conditions de validité seront explicitées ultérieurement (éq. (20)), permet de considérer le champ de vitesse invariant sur cet intervalle de temps, et donc de le déterminer séparément. Cela signifie, en outre, que la vitesse de déformation est principalement contrôlée par la valeur asymptotique de la concentration. Nous sommes donc en mesure de résoudre le problème de transport réactif par un processus pas à pas, en résolvant l'écoulement et le transport pour une géométrie donnée, puis en mettant périodiquement à jour la géométrie à l'aide des solutions précédemment trouvées.

La relation (13) conduit à la simplification immédiate de la condition aux parois (11) : le flux réactionnel n'est plus fonction que du flux diffusif.

$$-D\nabla c \cdot \mathbf{n} = \kappa(c - c^*) \quad \text{sur } S_p \quad (14)$$

Par ailleurs, grâce à l'hypothèse (13), l'équation de transport (10) est linéaire, car la vitesse du fluide est indépendante de la concentration. Cependant, à cause de la complexité du terme convectif lié au profil d'écoulement, sa résolution analytique, dans un milieu infini, n'est possible que dans un nombre très restreint de cas : équation de diffusion pure (Carslaw et Jaeger, 1959), équation de transport en l'absence de réaction pour un écoulement de Couette (Elrick, 1962)...

## 2.2 Couplage transport-géochimie

Dans les systèmes géochimiques naturels, la concentration d'équilibre  $c^*$  d'une espèce dépend de la composition aqueuse, de la minéralogie du milieu, et des constantes cinétiques des différentes réactions. Il est possible, en théorie, pour un système fermé de composition initiale connue, de sommer toutes ces réactions au sein d'une équation bilan, puis d'en déduire la valeur de  $c^*$ . Toutefois, pour les systèmes complexes, constitués de multiples réactions, simultanées ou successives, en compétition ou non, il est nécessaire d'utiliser des modules géochimiques de calcul numérique pour déterminer la concentration d'équilibre.

Pour les systèmes ouverts, la valeur d'équilibre peut varier dans le temps, en fonction des apports et des modifications de la composition aqueuse, et dans l'espace, en raison du transport des constituants et des disparités dans la minéralogie. Or, le transport réactif du soluté est fonction de cette concentration d'équilibre *via* les différents flux réactifs. Nous voyons donc que le transport réactif est couplé à la géochimie.

Le découplage s'effectue, généralement, par itérations successives des modules de transport et de géochimie jusqu'à atteindre leur convergence simultanée (Sun et *al.*, 2008). En clair, on assimile, à un instant donné, le milieu à un mélangeur parfait fermé. On en déduit la valeur d'équilibre que l'on injecte dans le module de transport. Celui-ci corrige la concentration que l'on devrait avoir à ce temps en fonction des nouveaux flux réactifs (qui dépendent de  $c^*$ ), ce qui modifie la valeur potentielle de l'équilibre. On remet alors à jour le module géochimique...

Dans le travail présenté, ce découplage est effectué de manière implicite en supposant que  $c^*$  est connue *a priori*. Par ailleurs, à l'échelle locale,  $c^*$  est considérée comme uniforme, tout simplement en raison du fait que sa détermination ne peut se faire qu'à l'échelle supérieure.

La figure ci-dessous schématise les deux couplages mentionnés :

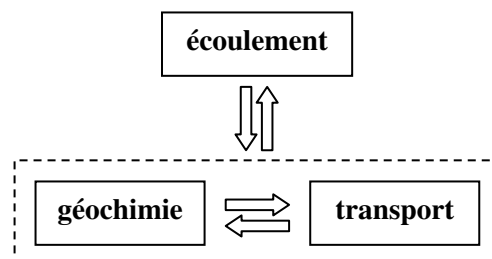


FIG. 1 Schématisation des différents couplages inhérents au transport réactif

### 3 Analyse dimensionnelle

Nous entendons ici, par analyse dimensionnelle, la distinction des différents mécanismes intervenant dans le phénomène de transport réactif ainsi que l'évaluation puis la comparaison de leur temps caractéristique. Une telle étude, outre son intérêt pédagogique, permet dès à présent d'intuiter certaines relations qui seront vérifiées *a posteriori*.

Tout d'abord, un processus de dissolution/précipitation peut être vu comme la résultante de deux phénomènes : le transport réactif à proprement parler, de temps caractéristique  $T_{TR}$ , d'une part, et la déformation de la paroi, de temps  $T_{def}$ , d'autre part.

Le temps de transport réactif est la durée nécessaire pour retourner à l'équilibre chimique, dont une bonne estimation est l'inverse de la fréquence de relaxation observée lors du régime asymptotique. Au niveau microscopique qui nous intéresse dans ce chapitre, en l'absence de réaction volumique ( $\gamma_v = 0$ ), le retour à l'équilibre est dû au transfert des particules de soluté de/vers la paroi, par diffusion uniquement d'après l'hypothèse de quasi-statisme (éq. (14)), et aux réactions de surface, dont l'équivalent volumique de la constante cinétique sera noté  $\gamma_s$ . Ainsi, la fréquence de relaxation, indiquant la fraction de soluté réagissant par unité de temps, peut être interprétée comme le coefficient cinétique volumique tenant compte des limitations dues au transfert de masse. Par analogie avec la constante intrinsèque, il sera dénommé  $\gamma_s^*$ . Comme ce phénomène résulte de la succession de deux étapes en série, son temps caractéristique peut être approximé par la somme des temps de chaque contribution. Cela signifie que la cinétique globale est limitée par le processus le plus lent :

$$T_{TR} \approx T_{reac} + T_{diff} \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma_s^*} \approx \frac{1}{\gamma_s} + \frac{l^2}{D} \quad (15)$$

où  $T_{reac}$  et  $T_{diff}$  sont les temps caractéristiques de réaction intrinsèque et de diffusion, et  $l$  est une longueur caractéristique du milieu poreux à l'échelle locale (typiquement le rayon inscrit moyen des pores).

La cinétique apparente  $\gamma_s^*$  peut être exprimée à l'aide de la constante de vitesse de réaction  $\kappa$  en identifiant les termes sources calculés par intégration sur le volume et sur la surface, respectivement :

$$\gamma_s^* (\langle c \rangle_v - c^*) \cdot V = \kappa (\langle c_{sp} \rangle_s - c^*) \cdot S \quad (16)$$

où  $\langle \rangle$  symbolise l'opérateur moyenne,  
 $c_{sp}$  est la concentration à la paroi,  
 $V$  et  $S$  sont le volume et la surface de l'élément considéré respectivement.

Sous l'hypothèse d'un mélange parfait, la concentration à la paroi est égale à la concentration moyenne. Dans ce cas, la diffusion n'intervient plus dans la cinétique apparente puisque son temps caractéristique devient négligeable par rapport au temps de réaction intrinsèque. Le coefficient réactif apparent est alors égal à l'équivalent volumique de la cinétique intrinsèque, que nous avons appelé  $\gamma_s$ . D'après l'équation (16), celui-ci vaut :

$$\gamma_s = \kappa \sigma \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{S}{V} \quad (17)$$

où  $\sigma$  est la surface spécifique. Il s'agit théoriquement de la surface spécifique réactive, *i.e.* dévolue aux réactions, qui peut être inférieure à la surface spécifique géométrique.

Nous introduisons l'efficacité de réaction  $\gamma'$  qui mesure l'effet du transfert de masse en comparant les constantes cinétiques volumiques globale et intrinsèque (Sharratt et Mann, 1987). En combinant les équations (16) et (17), nous pouvons relier  $\gamma'$  au ratio entre le déséquilibre chimique moyen et le déséquilibre constaté à la paroi:

$$\gamma' = \frac{\gamma_s^*}{\gamma_s} = \frac{\langle c_{sp} \rangle_s - c^*}{\langle c \rangle_v - c^*} \leq 1 \quad (18)$$

L'efficacité est faible quand le transfert de masse est limitant : le potentiel de la réaction intrinsèque n'est pas atteint. En effet, un grand temps de diffusion diminue la cinétique apparente car la concentration à la paroi est proche de l'équilibre chimique.

Maintenant que nous savons relier la concentration à la paroi à la concentration moyenne par une grandeur quantifiable, ne serait-ce qu'empiriquement, nous sommes en mesure de fournir une expression pratique du temps caractéristique de déformation. Il s'agit du temps estimé pour un colmatage complet d'un pore lors d'une précipitation si sa concentration moyenne était maintenue. La valeur de cette concentration moyenne est régie par le transport réactif à l'échelle du réseau étudié dans la partie II. D'après l'équation (12), le temps de déformation est égal à:

$$T_{def} = \frac{l}{V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot \kappa \cdot \bar{\gamma}' \cdot (\langle c \rangle_v^0 - c^*)} \quad \text{ou encore} \quad T_{def} = \frac{\bar{\sigma} l}{V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot \bar{\gamma}_s^* \cdot (\langle c \rangle_v^0 - c^*)} \quad (19)$$

où l'exposant 0 indique, soit l'état initial, soit l'état au début du régime asymptotique si on ne s'intéresse pas au transitoire.

A noter que ce temps est positif en cas de dissolution et négatif en cas de précipitation. Il s'agit du temps moyen, représentatif des temps de déformation de plusieurs éléments car il sera préférable d'avoir une échelle de temps commune à l'échelle de la carotte.

Nous sommes dorénavant en mesure de comparer les temps caractéristiques de déformation et de transport réactif moyens. L'hypothèse de quasi-statisme est valide à l'échelle du pore si le premier est grandement supérieur au second, soit d'après les expressions (15) et (19):

$$\frac{T_{TR}}{T_{def}} = \frac{V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot (\langle c \rangle_v^0 - c^*)}{\bar{\sigma} l} \ll 1 \quad (20)$$

Pour négliger la variation de paroi devant le transport réactif, il suffit d'avoir un déséquilibre chimique faible ou plus généralement un volume précipité ou dissous faible, ou encore une importante surface spécifique pour répartir ce volume sur une plus grande surface.

## 4 Adimensionnement

Pour obtenir les nombres caractéristiques qui gouvernent le transport réactif, et pour s'affranchir des facteurs d'échelles dans nos résultats, nous adimensionnons le système d'équations. Par la suite, nous noterons  $a'$  la valeur adimensionnelle de  $a$ .

$$\nabla' = l \nabla \quad t' = \frac{t}{T} \quad \mathbf{v}' = \frac{\mathbf{v}}{\bar{v}} \quad P' = \frac{P}{(\mu \cdot \bar{v})/l} \quad (21)$$

Il est nécessaire, pour appliquer la technique d'homogénéisation utilisée dans le second chapitre, que l'équation différentielle (10) gouvernant le profil de concentration  $c$  soit sans second membre. A cette fin, nous utiliserons une nouvelle concentration centrée sur  $c^*$ , normalisée par le déséquilibre moyen initial. Remarquons que cette concentration normalisée, ou de manière équivalente, ce déséquilibre chimique normalisé, noté  $c'$ , est toujours positif. Cet adimensionnement justifie que dissolution et précipitation soient équivalentes en termes de transport (*i.e.* si on ne s'intéresse pas aux modifications structurales induites).

$$c' = \frac{c - c^*}{\langle c \rangle_v^0 - c^*} \quad \text{avec} \quad \langle c \rangle_v^0 = \frac{1}{V} \int c(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \quad (22)$$

Nous introduisons maintenant le nombre de Péclet qui compare les temps caractéristiques de diffusion et de convection et le nombre de Damköhler qui confronte les temps de convection et de réaction intrinsèque. En fait, étant donné l'hypothèse de quasi-statisme (14), il est plus pertinent de comparer le temps de diffusion au temps de réaction et d'introduire le produit de ces deux nombres adimensionnels. De manière équivalente, nous définissons un nombre de Péclet-Damköhler pour la réaction volumique, noté  $PeDa_v$ . Nous signalons que les nombres de Damköhler ne sont pas exactement définis à l'aide du temps de réaction intrinsèque tel qu'exposé dans l'analyse dimensionnelle (*cf.* (17)), mais ce sont les expressions suivantes qui apparaissent spontanément lors de l'adimensionnement. En fait, les deux approches sont rigoureusement identiques si  $\sigma l$  vaut 1. Or pour des géométries basiques, en choisissant  $l$  égal au rayon de la sphère inscrite,  $\sigma l$  vaut 1 pour les plaques parallèles, 2 pour le cylindre et le triangle équilatéral et 3 pour la sphère.

$$Pe = \frac{\bar{v}l}{D} \quad Da = \frac{\kappa}{\bar{v}} \quad PeDa = \frac{\kappa l}{D} \quad PeDa_v = \frac{\gamma_v l^2}{D} \quad (23)$$

Finalement, le système d'équations adimensionnées s'écrit (Bekri et *al.*, 1995) :

$$\nabla' P' = \nabla'^2 \mathbf{v}' \quad (24)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}' = 0 \quad (25)$$

$$\mathbf{v}' = \mathbf{0} \quad \text{sur} \quad S_p \quad (26)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} + Pe \mathbf{v}' \cdot \nabla' c' - \nabla'^2 c' + PeDa_v c' = 0 \quad (27)$$

$$\nabla' c' \cdot \mathbf{n} = -PeDa c' \quad \text{sur} \quad S_p \quad (28)$$

$$\frac{\partial d'_n}{\partial t'} = \frac{c'}{\bar{\gamma}'} \quad \text{sur} \quad S_p \quad (29)$$

L'équation (27) est adimensionnée par le temps caractéristique de diffusion alors que l'équation (29) est normalisée par le temps de déformation (19). D'après la relation (18), si l'efficacité du pore équivaut à l'efficacité moyenne utilisée pour la normalisation et si le déséquilibre de l'élément est égal au déséquilibre moyen initial, la variation adimensionnée de la paroi vaudrait 1 initialement. Ainsi, l'adimensionnement choisi rend judicieusement compte du mécanisme de déformation : un temps normalisé de 0,01 signifie que le diamètre moyen inscrit des pores a varié d'environ 1%.

# **Description macroscopique du transport réactif**

---

Il n'est pas raisonnable, pour des questions de temps et d'espace mémoire, de résoudre directement les équations locales sur l'ensemble du milieu poreux. Nous nous proposons donc, par un changement d'échelle, de fournir une description moyennée au niveau macroscopique. Les calculs seront effectués à une échelle inférieure à celle de Darcy, bien que les techniques décrites resteraient valables quelle que soit l'échelle d'observation, pourvu qu'il soit possible de définir un volume pour lequel l'homogénéisation ait un sens. Nous ne souhaitons pas, en effet, modéliser le milieu poreux par un "continuum", et ce pour deux raisons :

- la première est que la modélisation est effectuée en vue d'une intégration dans un simulateur utilisant l'approche du réseau de pores. Il doit donc exister une distinction explicite entre phases fluide et solide.
- la seconde est qu'un passage direct à l'échelle de Darcy nous ferait perdre des informations sur l'influence de la topologie ou sur la localisation microscopique des réactions.

En résumé, il faut garder à l'esprit que nous souhaitons fournir, de manière rigoureuse, des lois de dissolution/précipitation qui pourront être utilisées à l'échelle de Darcy, et non intuitiver ces lois par une analyse empirique ou par calage expérimental.

## **1 Homogénéisation et changement d'échelle**

A partir de l'équation locale de transport, le changement d'échelle consiste à obtenir une équation globale décrivant le problème au niveau supérieur. Il existe au moins deux méthodes pour y parvenir (Adler, 1992) :

- la première correspond à l'analyse asymptotique aux échelles multiples. Cette théorie consiste à repérer et à hiérarchiser les phénomènes physiques en fonction de leur longueur caractéristique d'application et à effectuer des développements asymptotiques des variables de transport. Une fois cette hiérarchie établie, il est possible de résoudre l'équation de transport en enlevant les termes négligeables à l'échelle considérée. Cette méthode ne sera pas détaillée ici.
- la seconde est basée sur la théorie des moments. La technique repose sur une analyse temporelle du transport : les coefficients macroscopiques sont interprétés à partir de manifestations phénoménologiques, telles que le déplacement ou l'étalement moyens.

En vue de réussir le changement d'échelle, il est nécessaire au préalable de correctement discerner le domaine macroscopique de l'espace microscopique. Cette distinction revient à rechercher le volume élémentaire représentatif (VER) sur lequel il serait judicieux d'entreprendre une homogénéisation. Ce problème est loin d'être trivial dans les milieux naturels où la sélection du VER est perturbée par les différentes échelles des hétérogénéités.

En ce qui concerne les modèles périodiques de milieux poreux, un des VERs typiques est la cellule-unité (*cf.* Fig. 2). Ce volume est défini comme le plus petit élément à partir duquel il est possible de générer l'ensemble du milieu par translation. La position des différentes cellules est alors repérée par un vecteur macroscopique  $\mathbf{R}$ . Les coordonnées locales, au sein de la cellule, sont synthétisées dans un vecteur microscopique  $\mathbf{r}$ . Par ce jeu de coordonnées indépendantes, il est possible de localiser sans ambiguïté tout point de l'espace.

Nous appellerons donc  $q_0$  le domaine local continu, et  $Q_\infty$  l'espace global. Au niveau microscopique, l'espace  $Q_\infty$ , constitué de l'ensemble des vecteurs  $\mathbf{R}$ , est discret. En revanche, il sera considéré comme continu au niveau macroscopique, dans lequel  $q_0$  sera réduit au volume infinitésimale  $d\mathbf{R}$ .  $Q_\infty$  et  $q_0$  sont deux espaces disjoints. Le domaine  $q_0$  est fermé et  $\mathbf{r}$  est borné. En revanche le milieu macroscopique est supposé infini afin d'évaluer la réponse propre du système en dehors de toutes contraintes externes. La prise en compte de conditions aux limites particulières pourra se faire dans un second temps.

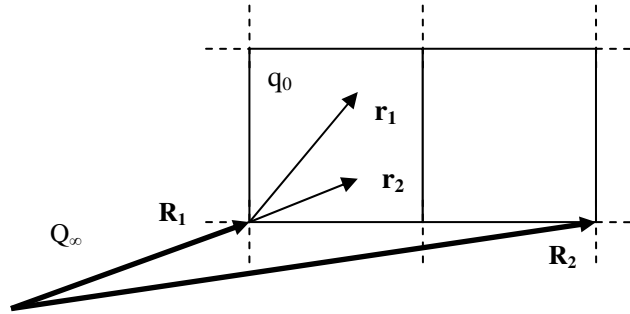


FIG. 2 Représentation microscopique des espaces global et local

## 2 Équation macroscopique du transport réactif

Nous cherchons une équation macroscopique de transport qui conserverait le formalisme de l'équation locale. Cette équation ne fait intervenir que des valeurs moyennées sur le volume élémentaire représentatif. Les flux locaux convecto-diffusifs sont remplacés par leur équivalent convecto-dispersif. Les réactions, surfaciques ou volumiques, sont intégrées à cette échelle dans un terme source/puits.

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} + \bar{\gamma}^* \bar{c}' = 0 \quad (30)$$

où  $\mathbf{J}$  représente les flux de transport globaux qu'ils soient de nature convective ou dispersive.

$$\mathbf{J} = \bar{\mathbf{v}}^* \bar{c}' - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla \bar{c}' \quad (31)$$

D'après l'adimensionnement (22),  $\bar{c}'$  est la concentration moyenne, calculée sur l'espace local, centrée sur la valeur d'équilibre  $c^*$  et normalisée par le déséquilibre chimique moyen total. Par ailleurs, nous normalisons chaque composante du vecteur élémentaire  $d\mathbf{r}$  par la racine cubique du volume de l'espace local, afin de simplifier l'écriture (32).

$$\bar{c}'(\mathbf{R}, t) = \int_{q_0} c'(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}' \quad \text{avec} \quad \int_{q_0} d\mathbf{r}' = 1 \quad (32)$$



L'équation (30) est fonction de trois coefficients macroscopiques qui seront exprimés à l'aide des moments spatiaux :

- $\bar{\gamma}^*$  le coefficient réactif apparent, qui rend compte de la non conservation de la masse.
- $\bar{\mathbf{v}}^*$  le vecteur vitesse macroscopique du soluté, différent de la vitesse moyenne du fluide à cause des réactions qui engendrent un profil local de concentration non uniforme.
- $\bar{\mathbf{D}}^*$  le tenseur dispersif, différent du tenseur classique de Taylor-Aris.

Dans les simulateurs, l'équation (30) est écrite à partir de l'équation classique de transport à laquelle on ajoute des correctifs, généralement empiriques, pour tenir compte des spécificités induites par les réactions de surface.

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{v}}' \times \bar{\mathbf{v}} \bar{c}' - (\bar{\mathbf{D}}' \times \bar{\mathbf{D}}) \cdot \nabla \bar{c}') + (\bar{\gamma}' \bar{\gamma}_s + \bar{\gamma}_v) \bar{c}' = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} \bar{\gamma}^* &= \bar{\gamma}' \bar{\gamma}_s + \bar{\gamma}_v \\ \bar{\mathbf{v}}^* &= \bar{\mathbf{v}}' \times \bar{\mathbf{v}} \\ \bar{\mathbf{D}}^* &= \bar{\mathbf{D}}' \times \bar{\mathbf{D}} \end{aligned} \quad (33)$$

où  $\times$  représente la multiplication terme à terme de deux tenseurs (vecteur ou matrice),

Les coefficients de proportionnalité de convection  $\bar{\mathbf{v}}'$  et de dispersion  $\bar{\mathbf{D}}'$  traduisent le fait que la vitesse et le coefficient de dispersion d'un soluté réactif diffèrent de ceux d'un traceur inerte, notés respectivement  $\bar{\mathbf{v}}$  et  $\bar{\mathbf{D}}$ . Le coefficient de proportionnalité de réaction  $\bar{\gamma}'$ , aussi appelé efficacité de réaction (*cf.* (18)), rappelle que les réactions de surface ne peuvent pas être confondues, en raison des limitations dues au transfert de masse, avec les réactions de volume même si un équivalent volumique  $\bar{\gamma}_s$  est utilisé au sein du module géochimique. Cet équivalent volumique est la constante cinétique intrinsèque. Elle est égale au coefficient réactif apparent dû aux réactions de surface uniquement dans le cas d'un mélange parfait.

Il est important de noter que ces coefficients sont uniques pour l'ensemble du domaine macroscopique. En réalité, l'espace  $Q_\infty$  est défini de sorte que ces valeurs moyennes gardent un sens. Dans cette partie, le VER sera un élément géométrique basique, apte à modéliser les pores, en accord avec l'approche conceptuelle du réseau de pores que nous adopterons dans la prochaine section. Ce réseau sera l'équivalent discret d'une maille d'un ensemble poreux plus vaste (carotte par exemple). Il sera donc à son tour considéré comme un VER et des coefficients macroscopiques de transport pourront lui être assignés. Afin d'alléger dès maintenant les notations et dans le but de ne pas changer de symbolisme au cours de ce rapport, nous réserverons l'insigne de moyenne "-" aux coefficients déterminés à l'échelle du réseau (carotte). Ainsi, à l'échelle d'un pore, l'équation macroscopique s'écrit dorénavant :

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \cdot \nabla \bar{c}') + \gamma^* \bar{c}' = 0 \quad (34)$$

où  $\bar{c}$ ,  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$ ,  $\mathbf{D}^*$  sont des grandeurs macroscopiques.

## 2.1 Conditions aux limites

Les coefficients de l'équation macroscopique précédente sont déterminés au sein de chaque maille (approche continue) ou élément (approche réseau), comme si ce volume pouvait être considéré infini de par sa périodicité réelle ou artificielle. Cela revient à l'hypothèse usuelle, mais potentiellement lourde de conséquences, qui consiste à négliger les effets de bord.

Nous supposons donc que le système chimique est initialement à l'équilibre ( $c' = 0$ ). A  $t = 0$ , nous introduisons un déséquilibre, maintenu ou non, à l'origine de  $Q_\infty$  ( $R = 0$ ). Comme la propagation du soluté a une célérité finie, nous savons qu'il existe toujours une distance au delà de laquelle la concentration adimensionnée est encore nulle. Par conséquent, quelle que soit la puissance  $m$ , les limites suivantes sont vérifiées :

$$|\mathbf{R}|^m \bar{c}' \xrightarrow{|\mathbf{R}| \rightarrow \infty} 0 \quad \text{et} \quad |\mathbf{R}|^m \mathbf{J} \xrightarrow{|\mathbf{R}| \rightarrow \infty} 0 \quad (35)$$

Cette vitesse de front limitée nous permet de définir à chaque instant un volume borné  $V$  de l'espace macroscopique atteint par la perturbation chimique. Ainsi, il sera possible d'entreprendre des moyennes volumiques et de calculer un déséquilibre moyen global  $\langle c \rangle$ . De manière similaire à l'équation (32), ces moyennes seront réalisées implicitement en normalisant directement le vecteur élémentaire  $d\mathbf{R}$  par la racine cubique de  $V$ . Quand nous transposerons les résultats à des géométries finies,  $V$  sera tout simplement le volume total de l'élément.

## 2.2 Coefficients macroscopiques

Le but de ce paragraphe est d'établir un parallèle entre les trois coefficients macroscopiques  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$ , et  $\mathbf{D}^*$ , et les manifestations phénoménologiques du transport à l'échelle globale. Celles-ci seront exprimées à l'aide des moments spatiaux notés  $\mathbf{m}_i$  :

$$\mathbf{m}_i = \int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i \bar{c}'(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \quad (36)$$

Relions donc, au préalable, ces moments aux caractéristiques d'un nuage de particules que sont la quantité globale (adimensionnée)  $Q$ , la position du centre de masse  $\bar{\mathbf{R}}$  et la variance des vecteurs positions  $\sigma$  qui quantifie l'étalement. Ces grandeurs, qui ne sont fonction que du temps, sont définies classiquement de la manière suivante :

$$Q = \int \bar{c}' d\mathbf{R} \quad (37)$$

$$\bar{\mathbf{R}} = \frac{1}{Q} \int \bar{c}' \mathbf{R} d\mathbf{R} \quad (38)$$

$$\sigma = \frac{1}{Q} \int \bar{c}' (\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}})^2 d\mathbf{R} = \frac{1}{Q} \int \bar{c}' \mathbf{R}^2 d\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}}^2 \quad (39)$$

En comparant les précédentes expressions avec la définition (36), nous pouvons relier  $Q$ ,  $\bar{\mathbf{R}}$  et  $\sigma$  aux moments, et ainsi, donner une signification physique à ces derniers :

$$Q = m_0 \quad \bar{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \quad \sigma = \frac{\mathbf{m}_2}{m_0} - \left( \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \right)^2 \quad (40)$$

Pour exprimer les coefficients macroscopiques en fonction des groupements précédents, nous intégrons l'équation de transport réactif (30) pondérée par différentes puissances de la position macroscopique  $\mathbf{R}$ . A l'aide de la condition (35) sur le flux, et éventuellement diverses intégrations par partie, nous obtenons ces nouvelles équations vérifiées par les moments spatiaux\* :

---

\* Les numéros font référence à des explications notées dans l'appendice de ce rapport.

$$\frac{dm_0}{dt} + \gamma^* m_0 = 0 \quad (41)$$

$$\frac{d\mathbf{m}_1}{dt} + \gamma^* \mathbf{m}_1 = m_0 \mathbf{v}^* \quad (42)$$

$$\frac{d\mathbf{m}_2}{dt} + \gamma^* \mathbf{m}_2 = 2m_0 \mathbf{D}^* + \mathbf{v}^* \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_1 \mathbf{v}^* \quad (43)$$

Si maintenant nous dérivons les caractéristiques du nuage de particules ((37)-(39)), nous démontrons que les coefficients macroscopiques de transport sont liés à la variation de ces quantités. Plus précisément, le coefficient réactif apparent  $\gamma^*$  équivaut à l'évolution relative de la quantité globale de soluté. La vitesse moyenne du soluté est attachée à la vitesse moyenne du centre de masse du système. Le tenseur dispersif est égal à la moitié de la dérivée temporelle de la variance<sup>4</sup>. Le facteur 1/2 peut s'expliquer, si on se ramène à l'étude du transport d'un pic de traceurs, par l'étalement du nuage de particules dans les deux sens pour chaque direction de l'espace. Or la dispersion mesure l'écartement par rapport au centre et n'est donc égale qu'à la moitié de la variation de l'étalement. Remarquons, par ailleurs, que ce tenseur est symétrique car il est évident, de par sa définition, que  $\sigma$  l'est aussi.

$$\gamma^* = -\frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt} \quad \mathbf{v}^* = \frac{d\bar{\mathbf{R}}}{dt} \quad \mathbf{D}^* = \frac{1}{2} \frac{d\sigma}{dt} \quad (44)$$

A ce stade, nous savons que nous pouvons déterminer les trois coefficients  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{D}^*$  en fonction des moments globaux. Pour compléter le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, il faut être en mesure de calculer ces moments à l'aide des données locales. L'expression des coefficients macroscopiques de transport en fonction de ces paramètres est l'objet de la théorie des moments, exposée dans le chapitre suivant. Cependant des solutions analytiques n'existent que pour quelques cas particuliers. C'est pourquoi nous proposons aussi, dans un autre chapitre, de calculer numériquement les moments en étudiant la propagation d'un nuage de particules par marche aléatoire pour des géométries élémentaires de la modélisation réseau.

### 3 Adimensionnement

Nous adimensionnons l'équation macroscopique de transport réactif (34). Les nombres adimensionnels sont définis à l'aide des valeurs moyennes des coefficients macroscopiques. Nous considérons en effet un VER composé de plusieurs éléments sur lesquels le passage de l'échelle microscopique à macroscopique a déjà été réalisé au moins une fois (réseau de pores).

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t'} + \nabla' \cdot \left( \frac{\mathbf{v}^*}{\bar{v}^*} Pe^* \bar{c}' - \frac{\mathbf{D}^*}{\bar{D}^*} \cdot \nabla' \bar{c}' \right) + \frac{\gamma^*}{\bar{\gamma}^*} Pe Da^* \bar{c}' = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Pe^* = \frac{\bar{v}^* L}{\bar{D}^*} \\ Pe Da^* = \frac{\bar{\gamma}^* L^2}{\bar{D}^*} \end{cases} \quad (45)$$

où  $\bar{v}^*$  est la vitesse moyenne du soluté dans la direction principale de l'écoulement (échelle réseau),  $\bar{D}^*$  est le coefficient de dispersion le long de la direction précédente générée par un gradient dans cette direction,

$L$  est une longueur caractéristique du niveau macroscopique (typiquement la dimension du VER dans la direction de l'écoulement),

$t'$  est adimensionné par le temps caractéristique de dispersion  $T_{disp}$ .

Notons que si on ne s'intéresse qu'à un élément (pore) du PNM, l'équation (45) pourrait être facilement simplifiée en définissant les nombres adimensionnels à l'aide des seules caractéristiques du pore. En effet, suite à l'homogénéisation, ces coefficients macroscopiques sont uniques sur un élément par principe.

Le jeu macroscopique de nombres adimensionnels peut s'exprimer à l'aide des nombres microscopiques préalablement définis (cf. (23)) et des coefficients de proportionnalité mentionnés dans l'équation (33) :

$$Pe^* = \frac{\bar{v}'}{D'} \cdot \frac{L}{l} \cdot Pe \quad \text{et} \quad PeDa^* = \frac{1}{D'} \cdot \frac{L^2}{l^2} \cdot PeDa_v + \frac{\bar{\gamma}'}{D'} \cdot \bar{\sigma} l \cdot \frac{L^2}{l^2} \cdot PeDa \quad (46)$$

Les nombres macroscopiques gouvernent le champ de concentration moyenne. Les termes de transport, qui tendent à uniformément répartir le soluté, se heurtent aux réactions apparentes qui, au contraire, l'isolent en amoindrissant les quantités transférées. Cette compétition peut être synthétisée au sein d'un troisième nombre adimensionnel qui confronte les temps caractéristiques de transport  $T_T^*$  et de réaction apparente  $T_{reac}^*$ . Nous le dénommerons  $\chi$ . Nous précisons que le temps de transport peut être approximé par l'inverse de la moyenne harmonique des temps de dispersion  $T_{disp}^*$  et de convection  $T_{conv}^*$ , car ces deux phénomènes sont substituables (ils agissent en parallèle).

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{disp}^* = \frac{L^2}{D^*} \\ T_{conv}^* = \frac{L}{\bar{v}^*} \\ T_{reac}^* = \frac{1}{\bar{\gamma}^*} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_T^*} = \frac{1}{T_{disp}^*} + \frac{1}{T_{conv}^*} \quad \text{donc} \quad \left\{ \begin{array}{l} Pe^* = \frac{T_{disp}^*}{T_{conv}^*} = \frac{\bar{v}^* L}{D^*} \\ PeDa^* = \frac{T_{disp}^*}{T_{reac}^*} = \frac{\bar{\gamma}^* L^2}{D^*} \\ \chi = \frac{T_T^*}{T_{reac}^*} = \frac{PeDa^*}{1 + Pe^*} \end{array} \right. \quad (47)$$

Lorsque le nombre de Péclet macroscopique est élevé (études de "wormholing" et d'acidification, par exemple), le transport est principalement dû à la convection et le nombre  $\chi$  devient égal au nombre de Damköhler macroscopique, noté  $Da^*$ .

L'influence de ces nombres sur le transport réactif et les figures de dissolution ou de précipitation sera discutée ultérieurement. Nous rappelons toutefois que notre analyse du transport réactif repose sur une décomposition du phénomène suivant deux niveaux. La distinction entre dimensions microscopique et macroscopique est basée, non pas sur l'échelle d'observation (qui reste le pore tout le long de cette partie), mais sur la physique de la cinétique globale des réactions de surface. Nous pourrions définir une équation macroscopique dès que la longueur caractéristique du volume étudié est supérieure à celle du transfert de masse de sorte que la définition d'un coefficient réactif apparent ait un sens.

Au niveau macroscopique, nous résolvons et décrivons le champ de concentration moyen, à l'origine du déséquilibre chimique, moteur du phénomène réactif. Au niveau microscopique, nous déterminons le profil de concentration local, et plus particulièrement sa valeur à la paroi, pour une concentration moyenne donnée. Pour cette description, en effet, le transport réactif se réduit à une étude comparative de transferts de masse et de cinétiques intrinsèques. *A contrario*, les flux le long de la paroi seront donnés par l'équation macroscopique.

Cette distinction contraint la signification que nous donnons aux nombres adimensionnels microscopiques et macroscopiques. Ils seront définis de manière globale (à l'échelle du réseau) mais nous pourrions, le cas échéant, estimer leur valeur locale (à l'échelle du pore). Les premiers nombres ( $Pe$  et  $PeDa$ ) serviront à prévoir et expliquer la cinétique apparente des réactions de surface ainsi que la vitesse et la dispersion effective du soluté, les seconds ( $Pe^*$  et  $PeDa^*$ ) à étudier son transport à proprement parler. Ainsi, en cas de réaction volumique uniquement, seuls les nombres macroscopiques seront utiles puisque les propriétés apparentes ne sont plus assujetties au transfert de masse.

Cette approche phénoménologique n'est pas, à notre connaissance, retenue dans les travaux antérieurs sur le transport réactif. Or elle permet de jeter un pont entre les études sur carotte, utilisant l'approche du *continuum*, pour lesquelles les conséquences du transfert de masse ne peuvent être qu'implicitement prises en compte *via* les coefficients de proportionnalité (*cf.* (33)) et les études à l'échelle du pore où transfert (vers la paroi) et transport (le long du pore) sont traités simultanément car issus de la même équation convecto-diffusive (*cf.* (27)). Ce découpage conceptuel est donc à même de faciliter le changement d'échelle, même s'il peut être à l'origine de mécompréhension avec les approches traditionnelles. En effet, à l'échelle du pore, les précédents auteurs utilisent généralement qu'un seul jeu de nombres de Péclet et Damköhler alors que nous en utiliserons déjà deux : l'un pour le transfert ( $Pe$  et  $PeDa$ ), l'autre pour le transport ( $Pe^*$  et  $PeDa^*$ ). Bien entendu, les deux jeux sont liés : les nombres macroscopiques sont contraints par leur pendant microscopique. Néanmoins, nous verrons que cette distinction permettra, par exemple, de quantifier facilement l'effet de la distribution de tailles de pores.

# Théorie des moments

---

Les techniques d'analyse par les moments furent initialement développées par Taylor (Taylor, 1953) et Aris (Aris, 1956) en vue de décrire la dispersion dans un capillaire circulaire. Elles furent ensuite généralisées à d'autres écoulements rectilignes (Horn, 1971), puis à des milieux spatialement périodiques pour lesquels les écoulements locaux sont *a priori* inconnus localement (Brenner, 1980). Parallèlement à la complexification des structures, la théorie fut améliorée pour pouvoir rendre compte de phénomènes non conservatifs (Sankarasubramanian et Gill, 1973 ; Shapiro et Brenner, 1986) tels que les réactions homogènes (dans une phase) ou hétérogènes (aux interfaces). Les calculs et résultats qui seront exposés dans ce chapitre suivent la démarche proposée par Shapiro et Brenner (1986).

## 1 Développement

La structure du milieu microscopique peut être quelconque, voire indéterminée : la théorie des moments développée est indépendante de la topologie microscopique. En revanche, pour des géométries trop complexes, il est impossible d'obtenir l'équation macroscopique de manière analytique. La technique des moments explicitée dans cette partie est détaillée pour un cas particulier des milieux périodiques : les milieux de période quelconque tels que les capillaires, les plaques parallèles... Le volume élémentaire devient pour ces géométries, par passage à la limite, une surface élémentaire. Le milieu est homogénéisé sur une section. Par exemple pour un capillaire circulaire, le VER, qui correspond au domaine microscopique  $q_0$ , est une section droite, le vecteur microscopique est égal au vecteur radial, et la position macroscopique est confondue avec la coordonnée axiale.

### 1.1 Double définition des moments spatiaux

En accord avec la théorie développée par Aris (1956), nous distinguerons les moments locaux  $\boldsymbol{\mu}_i$  des moments globaux  $\mathbf{m}_i$ . Les premiers peuvent être vus comme la projection, sur une cellule-unité de référence, des champs tensoriels (scalaire, vectoriel, dyadique<sup>5</sup>) : il s'agit de la sommation périodique des composantes ayant les mêmes coordonnées locales (*cf.* (48)). Les moments globaux sont égaux à l'intégration de ces champs sur l'ensemble du domaine. A l'échelle microscopique (49), nous les considérons à partir de la sommation des moments locaux sur la cellule unité. A l'échelle macroscopique (49), où le vecteur position  $\mathbf{R}$  devient continu, leur évaluation est obtenue à l'aide des concentrations moyennes et nous retrouvons la définition (36).

$$\boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathcal{Q}_\infty} \mathbf{R}^i c'(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{R}' \quad \text{avec} \quad \int_V d\mathbf{R}' = 1 \quad (48)$$

$$\mathbf{m}_i(t) = \int_{q_0} \int_{\mathcal{Q}_\infty} \mathbf{R}^i c'(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{R}' d\mathbf{r}' = \begin{cases} \int \boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}' & \text{microscopique} \\ \int_{\mathcal{Q}_\infty} \mathbf{R}^i \bar{c}'(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R}' & \text{macroscopique} \end{cases} \quad (49)$$

Notons que les champs tensoriels  $\mathbf{R}^i c'$  sont bien intégrables sur le domaine global  $Q_\infty$  grâce aux conditions (35). Remarquons aussi que, dans les définitions des moments proposées, la composante locale  $\mathbf{r}$  du vecteur position a été omise. Cette écriture est justifiée par le fait qu'aux temps longs qui nous intéressent, la particule a pu se déplacer sur une distance très supérieure à la dimension de la cellule-unité, ce qui rend le vecteur position microscopique négligeable par rapport à  $\mathbf{R}$ . Cette simplification permet un passage aisé entre les définitions microscopique et macroscopique des moments globaux.

Enfin, précisons que, comme pour l'équation (32), les moments proposés sont normalisés soit par le volume de l'espace local, soit par la partie  $V$  de l'espace global où les concentrations sont non nulles.

## 1.2 Expressions macroscopiques des moments globaux

Nous avons déjà mentionné que la théorie des moments a pour but de terminer le changement d'échelle en exprimant les moments globaux à l'aide des données locales, *i.e.* des moments locaux (*cf.* (48)). Plus exactement, il s'agira d'identifier les termes issus des définitions microscopique et macroscopique (*cf.* (49)). C'est pourquoi nous présentons ci-dessous ((50) à (52)) les solutions<sup>6</sup> des équations différentielles (41), (42) et (43), bâties sur cette approche macroscopique. Par la suite, nous calculerons ces moments, en intégrant sur l'espace  $q_0$  les moments locaux : nous aurons alors, après comparaison, un lien explicite entre les deux échelles.

$$m_0 = \exp(-\gamma^* t) \quad (50)$$

$$\mathbf{m}_1 = (\mathbf{v}^* t + \mathbf{B}^*) \cdot \exp(-\gamma^* t) \quad (51)$$

$$\mathbf{m}_2 = \left( \mathbf{v}^{*2} t^2 + (2\mathbf{D}^* + (\mathbf{v}^* \mathbf{B}^* + \mathbf{B}^* \mathbf{v}^*)) t + \mathbf{F}^* \right) \cdot \exp(-\gamma^* t) \quad (52)$$

où  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$ ,  $\mathbf{D}^*$ ,  $\mathbf{B}^*$  et  $\mathbf{F}^*$  sont des constantes (indépendantes du temps et de l'espace local).

## 1.3 Équations de transport pour les moments locaux

Nous avons déjà évoqué l'impossibilité de résoudre analytiquement le champ de concentration  $c$  sur le domaine  $q_0 \oplus Q_\infty$  en présence de réaction. L'avantage des moments locaux est d'introduire une condition de fermeture.

Dans le cas général, celle-ci se traduit pas des conditions de périodicité aux frontières de  $q_0$ , obtenues à l'aide de la définition (48) des moments. Toutefois, cela n'apporte pas, d'un point de vue purement calculatoire, d'avancées significatives. En revanche, pour les géométries de période quelconque, la fermeture conduit à l'obtention d'un problème de transport diminué d'une dimension. Pour le capillaire, par exemple, la concentration est fonction des coordonnées radiale et axiale, correspondant respectivement aux espaces local et global, alors que le moment local ne dépendra que de la coordonnée radiale. Cette simplification ouvre la voie à une résolution analytique.

La détermination des équations de transport des moments locaux repose sur :

- la décomposition des vecteurs et tenseurs sur les espaces  $q_0$  et  $Q_\infty$ ,

$$\nabla = \nabla_r + \nabla_R \quad \mathbf{J} = \mathbf{J}_r + \mathbf{J}_R \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_r + \mathbf{v}_R \quad \mathbf{D} = \mathbf{D}_r + \mathbf{D}_R$$

- l'invariance, sur l'espace global, des paramètres  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$  à la fin du régime transitoire, en raison du caractère infini de  $Q_\infty$  (pas d'effets de bord).

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}) \quad \gamma_v(\mathbf{r}) \quad \kappa(\mathbf{r})$$

- la dépendance du flux réactionnel avec les seuls flux convecto-diffusifs locaux, puisque les conditions aux parois sont des relations imposées au niveau de l'espace  $q_0$ .

$$\mathbf{J}_r \cdot \mathbf{n} = \kappa c' \quad \text{sur} \quad S_p$$

Nous intégrons, sur l'espace  $Q_\infty$ , les équations (10) et (11) multipliées par  $\mathbf{R}^i$ . Comme la variable globale  $\mathbf{R}^i$  commute avec les contributions locales des tenseurs ou vecteurs, et comme il est possible de sortir ces composantes, qui ne dépendent que de  $\mathbf{r}$ , de l'intégrale, les flux locaux s'écrivent de manière équivalente avec la concentration  $c'$  ou le moment  $\mu^i$ . Cette expression est synthétisée au sein d'un opérateur linéaire noté L.

$$L(c) = \nabla_r \cdot \mathbf{J}_r + \gamma_v c' \xrightarrow{\text{intégration}} L(\mu^i) = \nabla_r \cdot (\mathbf{v}_r \mu^i - \mathbf{D}_r \cdot \nabla_r \mu^i) + \gamma_v \mu^i \quad (53)$$

$$(\mathbf{v}_r \mu^i - \mathbf{D}_r \cdot \nabla_r \mu^i) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mu^i \quad \text{sur} \quad S_p \quad (54)$$

Quant aux flux globaux, une approche en tout point identique à celle adoptée pour exprimer les coefficients macroscopiques (cf. (41)-(43)), basée essentiellement sur les conditions à l'infini et sur les formules de divergence d'un produit<sup>1,2,3</sup>, donne *in fine* les équations de transport pour les trois premiers moments locaux (Shapiro et Brenner, 1986) :

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial t} + L \mu_0 = 0 \quad (55)$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + L \mu_1 = \mathbf{v}_R \mu_0 \quad (56)$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial t} + L \mu_2 = 2\mu_0 \mathbf{D}_R + \mathbf{v}_R \mu_1 + \mu_1 \mathbf{v}_R \quad (57)$$

## 1.4 Théorie de Sturm-Liouville

Avant d'entreprendre la résolution des équations précédentes, intéressons nous à l'opérateur L (53)-(54). Par définition, ses couples de valeur et vecteur propres vérifient le problème suivant :

$$L X = \lambda X \quad (58)$$

$$(\mathbf{v}_r X - \mathbf{D}_r \cdot \nabla_r X) \cdot \mathbf{n} = \kappa X \quad \text{sur} \quad S_p \quad (59)$$

Comme l'espace  $q_0$  est borné, le spectre des valeurs propres  $\lambda_n$  et des vecteurs propres  $X_n$  correspondant est discret et sera contraint par la condition à la paroi (59). La nécessité d'avoir un espace borné justifie *a posteriori* l'impossibilité de résoudre directement le transport réactif sur  $Q_\infty$ . Remarquons qu'il est inutile d'étudier le problème aux valeurs propres pour le transport d'un traceur passif, puisque seul le régime permanent ( $\lambda = 0$ ) est traité analytiquement.

S'il est possible, en multipliant par une fonction  $w$ , d'écrire l'équation (58) sous la forme,

$$-\nabla_r \cdot (p(\mathbf{r}) \cdot \nabla_r X) + q(\mathbf{r})X = \lambda w(\mathbf{r})X \quad (60)$$



alors l'opérateur  $L$  (53) possède les propriétés énumérées dans la théorie de Sturm-Liouville , à savoir (Zettl, 2005) :

- $L$  est hermitien (ou auto-adjoint), soit, par définition :

$$\langle X, LY \rangle = \langle LX, Y \rangle \quad (61)$$

où  $\langle \rangle$  désigne le produit scalaire usuel sur l'espace des fonctions.

$$\langle X, Y \rangle = \int_{q_0} X(\mathbf{r}) Y^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (62)$$

Remarquons qu'en raison de l'adimensionnement du vecteur élémentaire (cf. (32)), la norme  $N_2$  correspond à la moyenne quadratique :

$$\|X\|_2 = \langle X, X \rangle = \int_{q_0} X^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' = \frac{1}{V(q_0)} \int_{q_0} X^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (63)$$

- Les valeurs propres sont réelles et bien ordonnées. Nous appellerons  $\lambda_0$  le minimum.
- Les vecteurs propres sont orthogonaux, voire orthonormaux après normalisation.

$$\langle X_m, X_n \rangle = \delta_{mn} \quad \text{où } \delta \text{ est le symbole de Kronecker} \quad (64)$$

- Ces vecteurs forment une base complète de l'espace des fonctions deux fois différentiables. Cette propriété est de loin la plus importante, car elle assure la possibilité de représenter toutes fonctions  $Z$  et  $Y$ , reliées par  $L$ , sous la forme de séries infinies de vecteurs de cette base (cf. série de Fourier par exemple). Qui plus est, en raison de l'ordre des valeurs propres, l'erreur commise en tronquant la série décroît avec le nombre de termes.

$$Z = LY \Rightarrow Y = \sum_{n=0}^{\infty} A_n X_n \text{ et } Z = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n A_n X_n \quad (65)$$

L'existence de la forme (60), et donc la validité des propriétés énoncées, est assurée pour les équations différentielles ordinaires du second ordre impliquant des scalaires, *i.e.* pour un problème de transport dans un espace monodimensionnel (Zettl, 2005). C'est aussi le cas si l'opérateur  $L$  est symétrique. Or l'opérateur (53) est symétrique en l'absence de terme convectif local car  $\mathbf{D}_r$  l'est (Shapiro et Brenner, 1986). Donc, étant donné que l'écoulement est unidirectionnel en régime établi (pas de vitesse locale) d'après l'hypothèse de quasi-statisme (13), la théorie de Sturm-Liouville peut être appliquée au capillaire infini. Plus généralement, pour les géométries étudiées ultérieurement, les propriétés ci-dessus seront vérifiées.

## 1.5 Expressions microscopiques des moments globaux

En résolvant les équations de transport des moments locaux ((55)-(57)), puis en intégrant ces résultats, nous obtiendrons une expression des moments globaux issue de la définition microscopique de ces derniers, que nous comparerons avec les formulations macroscopiques ((50)-(52)) pour déterminer les paramètres  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{D}^*$ . Pour cela, nous supposons connus la base  $X_n$  et le spectre  $\lambda_n$ . En pratique, cette base devra être déterminée pour chaque géométrie étudiée. En revanche, les expressions générales des coefficients macroscopiques seront démontrées une fois pour toute.

### 1.5.1 Moment d'ordre 0

En séparant les variables spatiale et temporelle de l'équation différentielle partielle (55), et d'après le dernier point de la théorie de Sturm-Liouville (cf. (65)), il est possible<sup>7</sup> de représenter  $\mu_0$  à l'aide de la somme infinie des  $X_n$  :

$$\mu_0(r,t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n X_n(r) \exp(-\lambda_n t) \quad (66)$$

La constante  $A_n$  rend compte de la condition initiale. D'après l'orthonormalité,

$$A_n = \langle \mu_0(\mathbf{r},0), X_n \rangle = \int_{q_0} \mu_0(\mathbf{r},0) X_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (67)$$

Aux temps longs, le régime asymptotique est contrôlé par le premier terme de la série, puisque les autres composantes s'atténuent plus rapidement ( $\lambda_n > \lambda_0 > 0$ ). Par temps longs on entend<sup>8</sup> :

$$t \geq t_{asy} \gg \frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_0)} \quad \text{de sorte que} \quad \mu_0(\mathbf{r},t) \approx A_0 X_0(\mathbf{r}) \exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad (68)$$

où  $t_{asy}$  désigne l'instant du début du régime asymptotique, et "exp" est un terme de second ordre par rapport à  $\exp(-\lambda_0 t)$ .

Donc, d'après la définition microscopique (49) du moment global, la quantité de soluté  $m_0$  s'écrit, une fois le régime asymptotique atteint :

$$m_0(t) \approx A_0 W_0 \exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad \text{avec} \quad W_0 = \int_{q_0} X_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (69)$$

Il ne reste alors dans l'espace  $q_0 \oplus Q_\infty$  plus qu'une certaine fraction de la quantité de soluté initialement injectée. Cette fraction du déséquilibre chimique moyen initial vaut<sup>9</sup> :

$$A_0 W_0 \exp(-\lambda_0 t_{asy}) \quad (70)$$

Afin de simplifier l'écriture (69) et présenter un résultat indépendant du profil initial (cf. (9)), nous choisissons de normaliser les concentrations par le déséquilibre chimique moyen du début du régime asymptotique (70), et non celui du début du régime transitoire (cf. l'adimensionnement (22)). Alors, en redéfinissant l'origine des temps de sorte que le zéro temporel coïncide avec cet instant<sup>10</sup>, nous obtenons :

$$m_0(t) \approx \exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad (71)$$

$$\mu_0(\mathbf{r},t) \approx X'_n(\mathbf{r}) \exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad \text{avec} \quad X'_n = \frac{X_n}{W_0} \quad (72)$$

Alors, par identification avec (50), nous montrons qu'en régime asymptotique, le coefficient réactif apparent de l'équation macroscopique est égal à la première valeur propre du problème de Sturm-Liouville attaché à la description microscopique du phénomène :

$$\gamma^* = \lambda_0 \quad (73)$$

### 1.5.2 Moment d'ordre 1

A cause de la non uniformité de la vitesse locale dans le second membre de l'équation (56), il n'est pas possible de trouver un développement en série de  $\mu_1$ , comme ce fut le cas pour  $\mu_0$ . Toutefois, nous nous intéressons seulement à la solution aux temps longs, marquée par une décroissance exponentielle fonction de  $\lambda_0$ . Alors, au regard de l'expression (72) de  $\mu_0$ , et sachant que l'intégrale de  $\mu_1$  sur l'espace local doit être égale à  $\mathbf{m}_1$  (cf. (51)), nous intuitions une solution asymptotique de la forme (Shapiro et Brenner, 1986) :

$$\mu_1(\mathbf{r}, t) \approx (X'_0(\mathbf{r})\mathbf{U}t + \mathbf{B}(\mathbf{r}))\exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad (74)$$

où  $\mathbf{U}$  et  $\mathbf{B}$  sont respectivement un vecteur et un champ vectoriel à déterminer.

Établissons tout de suite un parallèle entre les descriptions microscopique et macroscopique (cf. (49)), en intégrant la relation (74) :

$$\mathbf{m}_1(t) \approx (\mathbf{U}t + \mathbf{B}^*)\exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad \text{où} \quad \mathbf{B}^* = \int_{\Omega_0} \mathbf{B}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (75)$$

En régime asymptotique, *i.e.* quand "exp" tend vers 0, la comparaison terme à terme des relations (51) et (75) permet d'identifier le vecteur  $\mathbf{v}^*$  à  $\mathbf{U}$ , ce que nous ferons automatiquement par la suite.

Nous allons maintenant voir sous quelles conditions l'expression (74) est solution de l'équation aux dérivées partielles (56). La contrainte sur le vecteur  $\mathbf{U}$  nous donnera une définition microscopique de la vitesse moyenne du soluté (pour définition macroscopique (cf. (44))).

Pour ce faire, nous injectons les expressions asymptotiques (72) et (74) des moments locaux dans l'équation de transport (56). Nous obtenons alors l'équation différentielle<sup>11</sup> que doit vérifier le vecteur  $\mathbf{B}$  :

$$(\mathbf{L} - \lambda_0)\mathbf{B}(\mathbf{r}) = (\mathbf{v}_R(\mathbf{r}) - \mathbf{v}^*)X'_0(\mathbf{r}) \quad (76)$$

Or le produit scalaire du membre de gauche de (76) avec  $X'_0$  est nul<sup>12</sup>, donc il doit en être de même avec le membre de droite. En utilisant la linéarité du produit scalaire et l'orthonormalité de la base des vecteurs propres<sup>13</sup>, nous en déduisons alors une expression de la vitesse moyenne du soluté à l'aide des vitesses locales :

$$\mathbf{v}^* = \langle \mathbf{v}_R X_0, X_0 \rangle = \int_{\Omega_0} \mathbf{v}_R(\mathbf{r}) X_0^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (77)$$

Attention au fait que cette vitesse moyenne est déterminée à l'aide du vecteur  $X_0$ , normalisé par la moyenne quadratique, et non à partir du vecteur  $X'_0$ , normalisé par la moyenne simple.

A ce stade, nous avons terminé le changement d'échelle en ce qui concerne la vitesse. Nous souhaitons néanmoins calculer explicitement le vecteur  $\mathbf{B}$ , afin d'être en mesure d'exprimer ultérieurement le coefficient de dispersion.

Notons, tout d'abord, que  $\mathbf{B}$  vérifie les conditions à la paroi (59)<sup>14</sup>. D'autre part, d'après l'équation de transport (76),  $\mathbf{B}$  est l'antécédent du vecteur second membre par  $\mathbf{L} - \lambda_0$ . Cet opérateur, associé à la condition (59), possède la même base propre que  $\mathbf{L}$  mais ses valeurs propres sont

translatées de  $-\lambda_0$ . Aussi, il est possible, d'après le point (65) de la théorie de Sturm-Liouville, de représenter  $\mathbf{B}$ , qui est indépendant de  $t$ , à l'aide de cette base. La différence par rapport à  $\mu_0$  réside dans le fait que ses coefficients sont des vecteurs :

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{L} - \lambda_0)\mathbf{B} \Rightarrow \mathbf{B} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{C}_n X'_n \quad (78)$$

Les coefficients  $\mathbf{C}_n$  sont calculés<sup>15</sup> de manière classique à l'aide du produit scalaire entre  $X'_n$  et l'image de  $\mathbf{B}$  par l'opérateur  $\mathbf{L} - \lambda_0$ , qui n'est autre que le membre de droite de l'égalité (76). Cependant, n'importe quel  $\mathbf{C}_0$  est solution de (76), car nous avons vu, d'une part, que le produit scalaire avec  $X'_0$  est nul, et d'autre part, que la vitesse moyenne est définie pour que cette relation soit vérifiée (cf. (77)). Ce degré d'arbitraire est sans conséquence sur les valeurs des coefficients macroscopiques.

$$\mathbf{C}_n = (\lambda_n - \lambda_0)^{-1} \langle \mathbf{v}_R X_0, X_n \rangle \quad \text{pour } n > 0 \quad \text{et } \mathbf{C}_0 \text{ quelconque} \quad (79)$$

### 1.5.3 Moment d'ordre 2

La méthode adoptée est similaire à celle développée pour le moment d'ordre 1. Nous supposons que  $\mu_2$  peut s'écrire, en régime asymptotique de la manière suivante :

$$\mu_2(\mathbf{r}, t) \approx (\mathbf{v}^{*2} X'_0 t^2 + (2\mathbf{D}^* X'_0 + (\mathbf{v}^* \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v}^*)) t + \mathbf{F}) \exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad (80)$$

Cette expression permet, aux temps longs, une identification entre les deux échelles du transport, puisque, après intégration, les deux descriptions sont cohérentes et semblables :

$$\mathbf{m}_2(t) \approx (\mathbf{v}^{*2} t^2 + (2\mathbf{D}^* + (\mathbf{v}^* \mathbf{B}^* + \mathbf{B}^* \mathbf{v}^*)) t + \mathbf{F}^*) \exp(-\lambda_0 t) \cdot (1 + \exp) \quad \text{avec} \quad \mathbf{F}^* = \int_{q_0} \mathbf{F}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (81)$$

La substitution de l'expression (80) dans l'équation (57) donne<sup>16</sup> :

$$(\mathbf{L} - \lambda_0)\mathbf{F} = 2(\mathbf{D}_R - \mathbf{D}^*)X'_0 + ((\mathbf{v}_R - \mathbf{v}^*)\mathbf{B} + \mathbf{B}(\mathbf{v}_R - \mathbf{v}^*)) \quad (82)$$

Puisque  $\mathbf{L} - \lambda_0$  est hermitien (cf. (61)), il apparaît, de manière analogue à (76), que le produit scalaire du membre de droite avec  $X'_0$  est nul. Ainsi, si on distingue les contributions dues à la diffusion moléculaire de celles dues à la convection, le tenseur de dispersion macroscopique s'écrit à partir des données microscopiques comme :

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{D}_M^* + \mathbf{D}_C^* \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} \mathbf{D}_M^* &= \langle \mathbf{D}_R X_0, X_0 \rangle \\ \mathbf{D}_C^* &= \frac{W_0}{2} \langle (\mathbf{v}_R - \mathbf{v}^*)\mathbf{B} + \mathbf{B}(\mathbf{v}_R - \mathbf{v}^*), X_0 \rangle \end{aligned} \quad (83)$$

En pratique, le coefficient de diffusion est souvent considéré comme constant. Par ailleurs, il est préférable d'exprimer la partie convective à l'aide de la base  $X_n$  uniquement. Comme ces fonctions sont réelles, les équations (83) deviennent<sup>17</sup> à l'aide de l'expression (79) :

$$\mathbf{D}_M^* = D\mathbf{I} \quad \text{et} \quad \mathbf{D}_C^* = \sum_{n=1}^{\infty} (\lambda_n - \lambda_0) \mathbf{C}_n^2 \quad (84)$$

où  $\mathbf{I}$  est le tenseur identité d'ordre 2.

### 1.5.4 Récapitulatif

La théorie des moments est basée sur la comparaison de deux équations faisant intervenir les moments globaux : l'une utilise les concentrations moyennes (définition macroscopique), l'autre repose sur les moments locaux (définition microscopique). La solution de cette seconde équation est une somme de termes ayant plusieurs temps caractéristiques. Pour pouvoir réaliser une identification terme à terme, cette série doit être approximée par une seule composante. Une telle approximation est valide aux temps longs en raison de l'atténuation des contributions à haute fréquence. Aussi, la théorie est valide en régime permanent ou en régime asymptotique pour le cas réactif.

Pour ce régime, les coefficients macroscopiques déterminés sont indépendants du temps. Ils ont bien, par ailleurs, une dimension purement globale car il est possible de les normaliser par la contribution initiale qui est une fonction de l'espace local (*cf.* (67)). De plus, ils ne dépendent, pour les vecteurs ou les tenseurs, que des composantes de l'espace macroscopique. Dans le cas des géométries de période quelconque, cet espace est généré par un vecteur de l'axe de révolution (capillaire circulaire) ou de translation (plaques parallèle, prismes).

Les coefficients sont exprimés à l'aide des valeurs et fonctions propres du problème de Sturm-Liouville associé aux équations microscopiques du transport :

$$\gamma^* = \lambda_0 \quad (73)$$

$$\mathbf{v}^* = \int_{\Omega_0} \mathbf{v}_R(\mathbf{r}) X_0^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (77)$$

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{D}_M^* + \mathbf{D}_C^* \quad \text{avec} \quad \mathbf{D}_M^* = D\mathbf{I} \quad \text{et} \quad \mathbf{D}_C^* = \sum_{n=1}^{\infty} (\lambda_n - \lambda_0) \mathbf{C}_n^2 \quad (84)$$

## 1.6 Modifications de la structure poreuse

Nous cherchons à évaluer les modifications structurales en régime asymptotique. Localement, cette déformation est assujettie à la concentration à la paroi (*cf.* (29)), que nous ne connaissons malheureusement pas. En revanche, nous sommes en mesure de calculer *a priori* le moment local  $\mu_0$  à l'interface solide/fluide (*cf.* (66)) puis d'en déduire une déformation moyenne. La seule limitation est d'ordre pratique et réside dans la capacité à déterminer explicitement la base  $X'_n$ .

Dans l'approche réseau de pores (*Pore Network Modeling*) utilisée ultérieurement, l'impossibilité de calculer les déplacements locaux des parois n'est pas problématique. En effet, le modèle réseau, que nous décrirons de manière détaillée plus loin, est constitué de pores sphériques connectés par des canaux cylindriques. Pour conserver ces formes géométriques, pour lesquelles la théorie des moments sera appliquée, nous devons obligatoirement redistribuer uniformément la couche déposée ou dissoute à l'intérieur d'un composant. Aussi, le fait de ne déterminer qu'une déformation moyenne s'inscrit finalement dans la continuité de la démarche conceptuelle du PNM.

Toutefois, il est envisageable de modéliser plus finement un phénomène de dissolution ou de précipitation en fragmentant le cylindre d'origine et en moyennant la déformation sur cette fraction uniquement. Chaque partie, indépendante l'une de l'autre, sera considérée comme un espace infini (pas d'effets de bord) lors du calcul des coefficients macroscopiques. Par conséquent, il est possible de raffiner le modèle tout en conservant la méthode des moments et la description moyennée des modifications structurales.

Définissons donc le déplacement moyen  $\bar{d}_n$ , à l'aide de l'intégrale ci-dessous, correctement définie<sup>18</sup> (valeur finie) sur le domaine  $Q_\infty$  suite à l'adimensionnement de  $d\mathbf{R}$  (cf. fin § 1.1) :

$$\bar{d}_n(\mathbf{r}, t) = \int_{Q_\infty} d_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{R}' \quad \forall \mathbf{r} \in S_p \quad (85)$$

D'après la condition à la paroi (29) et la définition (48) du moment  $\mu_0$ , la vitesse de déformation adimensionnée s'écrit, après inversion intégrale-dérivée :

$$\frac{\partial \bar{d}_n'(\mathbf{r}, t)}{\partial t'} = \frac{\mu_0(\mathbf{r}, t)}{\bar{\gamma}'} \quad \forall \mathbf{r} \in S_p \quad (86)$$

En régime asymptotique, si nous nous référons à l'expression (72), il est possible de réécrire la relation précédente à l'aide de  $X'_0$ . Nous faisons toutefois remarquer que  $X'_0$  a été normalisé de sorte que son intégrale sur l'espace local, *i.e.*  $m_0$ , vaut 1 au début du régime asymptotique. Puisque nous avons négligé les effets de bord, cela signifie plus largement que la concentration moyenne adimensionnelle de l'élément vaut 1. Or, dans l'optique d'appliquer la théorie des moments dans chaque pore et restriction d'un réseau et d'utiliser un temps caractéristique de déformation commun, celui-ci a été défini à l'aide de la concentration moyenne de plusieurs éléments. La différence entre le temps de déformation propre au pore et celui commun au réseau est le ratio entre leur concentration moyenne respective que nous noterons  $C'$ . En revanche, pour s'affranchir du terme de relaxation exponentielle, le temps caractéristique sera actualisé avant chaque évaluation du taux de déformation<sup>19</sup>. Ainsi l'égalité (86) devient *in fine* :

$$\frac{\partial \bar{d}_n'(\mathbf{r}, t)}{\partial t'} \approx \frac{X'_0(\mathbf{r})}{\bar{\gamma}'} \cdot C'(t) \quad \forall \mathbf{r} \in S_p \quad \text{avec} \quad C' = \frac{\langle c \rangle_{\text{élément}}^t - c^*}{\langle c \rangle_{\text{réseau}}^t - c^*} \quad (87)$$

où  $t'$  signifie que le temps est normalisé à l'aide de la concentration moyenne (du réseau) à l'instant  $t$  au lieu de la valeur initiale (cf. (19)). Par la suite cette normalisation sera choisie implicitement lorsque nous étudierons les déformations.

L'expression (87) est bien cohérente avec la logique selon laquelle la déformation serait plus importante dans les éléments où le déséquilibre chimique moyen est plus prononcé. Nous rappelons que ce déséquilibre sera déterminé à l'échelle du réseau en résolvant l'équation macroscopique dont les coefficients auront été préalablement déterminés, pour chaque élément, à l'aide de la théorie des moments décrite dans ce chapitre. Mais cette relation témoigne aussi d'une persistance des spécificités locales du transport réactif *via* le terme  $X'_0$  dont le profil rend compte du transfert de masse.

## 2 Application au capillaire circulaire

Dans le premier chapitre de la partie II, nous verrons que le milieu poreux sera représenté par un réseau de pores et de canaux. Ceux-ci seront respectivement modélisés par des sphères ou des capillaires. Afin d'être en mesure de calculer les trois coefficients macroscopiques qui régissent le transport, nous appliquons la théorie des moments dans le cadre de ces géométries, en nous intéressant pour commencer au capillaire circulaire. En l'absence de réaction volumique, cette situation a d'abord été étudiée par (Sankarasubramanian et Gill, 1973) puis par (Shapiro et Brenner, 1986).

## 2.1 Détermination de la base propre

En coordonnées cylindriques, les variables dépendent des coordonnées radiale  $r$  (espace local) et axiale  $x$  (espace global). Une fois l'écoulement établi et en négligeant les effets de bord (capillaire infini), le profil de vitesse vérifie la loi de Poiseuille (88) écrite pour un cylindre de rayon  $R$ . Cette loi est donnée pour une vitesse à la paroi nulle (hypothèse de quasi-statisme) en résolvant le système d'équations (24), (25) et (26).

$$\mathbf{v}(r) = 2v_x \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right) \mathbf{e}_x \quad \text{avec} \quad v_x = \frac{R^2 \Delta P}{8\mu L_z} \quad (88)$$

où  $v_x$  est la vitesse moyenne du fluide dans le capillaire.

Le problème de transport que l'on résout est décrit par les données suivantes :

- $\kappa = \text{constante}$
- $\gamma_v = \text{constante}$
- $D = \text{constante}$
- $\mathbf{D} = D \mathbf{e}_x \mathbf{e}_x + D \mathbf{e}_r \mathbf{e}_r$
- $\mathbf{v} = v(r) \mathbf{e}_x$

En l'absence de vitesse radiale, il est possible de réécrire l'opérateur  $L$  de transport, qui dépend des données de l'espace local (cf. (53)), sous la forme de Sturm-Liouville (60) en multipliant l'équation par  $w = r$  :

$$LX_n = \lambda_n X_n \Leftrightarrow -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( Dr \frac{dX_n}{dr} \right) + \gamma_v X_n = \lambda_n X_n \Leftrightarrow -\frac{d}{dr} \left( Dr \frac{dX_n}{dr} \right) + \gamma_v r X_n = \lambda_n r X_n \quad (89)$$

L'équation (89) est une équation différentielle qui a pour solution physique<sup>20</sup> la fonction de Bessel du premier type d'ordre 0, notée usuellement  $J_0$ , et qui correspond approximativement à un cosinus amorti :

$$X_n = a_n J_0 \left( \omega_n \frac{r}{R} \right) \quad (90)$$

Tant pour des considérations pratiques que pour des raisons de lisibilité, la fonction  $X_n$  est définie à l'aide d'un groupement  $\omega_n$ , lui-même fonction de la valeur propre  $\lambda_n$  de l'équation (89). Concrètement cependant, c'est cette valeur propre qui sera déduite de  $\omega_n$  :

$$\lambda_n = D \left( \frac{\omega_n}{R} \right)^2 + \gamma_v \geq 0 \quad (91)$$

A cause des conditions aux limites, les  $\omega_n$  sont discrets. Afin de vérifier la relation à la paroi (28) en  $R$ , ces groupements sont les racines positives de l'équation transcendantale<sup>21</sup> suivante :

$$\omega J_1(\omega) = PeDa \cdot J_0(\omega) \quad \text{avec} \quad PeDa = \frac{\kappa R}{D} \quad (92)$$

Déterminons maintenant les constantes  $a_n$ . Celles-ci sont définies pour orthonormaliser la base  $X_n$ . Sous la condition aux limites (92), le produit scalaire des vecteurs propres vaut (Lebedev, 1972) :

$$\int_0^R \frac{2r}{R^2} J_0\left(\omega_m \frac{r}{R}\right) J_0\left(\omega_n \frac{r}{R}\right) dr = \begin{cases} 0 & \text{si } m \neq n \\ \left(1 + \frac{PeDa^2}{\omega_n^2}\right) J_0^2(\omega_n) & \text{si } m = n \end{cases} \quad (93)$$

Nous en déduisons donc, dans le but de normaliser la base  $X_n$  (cf. (90)), que :

$$a_n = \frac{1}{J_0(\omega_n) \sqrt{1 + \frac{PeDa^2}{\omega_n^2}}} \quad (94)$$

Alors que les coefficients macroscopiques découlent directement de la base  $X_n$ , nous avons vu qu'il est plus pertinent d'exprimer le profil de moment local et la déformation de la paroi (87) à l'aide de la base normalisée par le déséquilibre chimique moyen de l'élément, *i.e.* les fonctions  $X'_n$  (cf. (72)).

$$X'_n = a'_n J_0\left(\omega_n \frac{r}{R}\right) \quad \text{avec}^{22} \quad a'_n = \frac{\omega_0}{2J_1(\omega_0)} \cdot \frac{a_n}{a_0} \quad (95)$$

A ce stade, nous connaissons explicitement la base orthonormale  $X_n$  et les valeurs propres correspondantes. Les coefficients macroscopiques sont donc décrits sans ambiguïté. Le travail qui suit consiste à donner une présentation plus pratique de ces coefficients.

## 2.2 Calcul des groupements $\omega_n$

La fonction (92) qui relie  $\omega$  à  $PeDa$  ne possède pas de réciproque. Aussi, nous ne pouvons pas calculer directement ces groupements. Cependant, il est possible de trouver des intervalles sur lesquels la fonction  $f$ , définie ci-dessous, est continue et strictement monotone, et où l'image de  $\omega$  par  $f$  balaie tous les réels positifs. Les bornes de ces intervalles correspondent aux zéros de  $J_1$ , notés  $\beta_1(n)$ , pour lesquels l'image par  $f$  est nulle, et aux zéros de  $J_0$ ,  $\beta_0(n)$ , qui constituent une limite infinie. L'existence des intervalles est assurée par l'entrelacement des zéros des deux fonctions (Bowman, 1958).

$$f \begin{cases} [\beta_1(n); \beta_0(n)] \rightarrow [0; \infty[ \\ \omega \rightarrow \omega J_1(\omega)/J_0(\omega) \end{cases} \quad \text{est bijective} \quad (96)$$

Par dichotomie, nous sommes alors en mesure de définir, sur chaque intervalle, la valeur  $\omega_n$  telle que  $f(\omega_n) = PeDa$  (cf. Fig. 3). Pour l'algorithme, les bornes de ces intervalles doivent être précisées. Seuls les premiers zéros sont déterminés spécifiquement, puisque, quand  $\omega$  tend vers l'infini, les fonctions de Bessel sont quasi-périodiques de période  $\pi$  et peuvent être approximées par :

$$J_\alpha(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2}{\pi\omega}} \cos\left(\omega - \frac{\alpha\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (97)$$

Tableau 1 Premiers zéros des deux premières fonctions de Bessel de type 1

$n$	0	1	2	3	4	$n \rightarrow \infty$
$\beta_1(n)$	0	3,832	7,016	10,173	13,324	$\pi(n - 0,75)$
$\beta_0(n)$	2,405	5,520	8,654	11,792	14,931	$\pi(n - 0,25)$



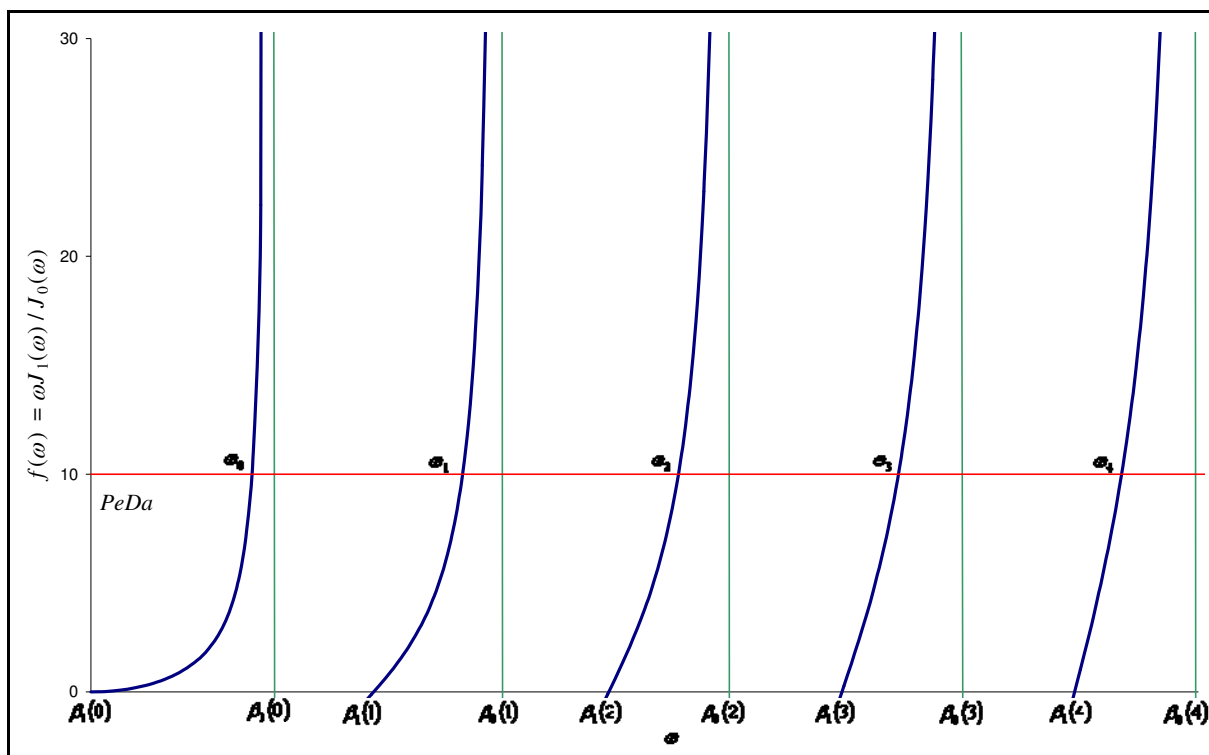


FIG. 3 Représentation graphique du principe de détermination des groupements  $\omega_n$

### 2.3 Profil du moment local d'ordre 0

Le profil du moment local d'ordre 0, ou, autrement dit, le profil des concentrations intégrées le long de l'axe de révolution, est une combinaison linéaire des fonctions  $X_n$  (cf. (66)). Toutefois, aux temps longs, si on normalise le moment par le déséquilibre chimique moyen du régime asymptotique, ce profil est approximé par  $X'_0$ , et le moment local est, soit sursaturé, soit sous-saturé, en tout point, puisqu'une composante  $X'_n$  possède exactement  $n$  zéros entre 0 et  $R$  (Lebedev, 1972). Pour cette raison, pour un rang  $n$  élevé,  $X'_n$  présente de nombreuses fluctuations, responsables d'importants gradients radiaux (cf. FIG. 4), ce qui explique, de manière physique cette fois-ci, l'instabilité de ces fonctions et leur atténuation précoce. Par la suite, quand nous commenterons le profil, nous nous intéresserons uniquement à la composante  $X'_0$ .

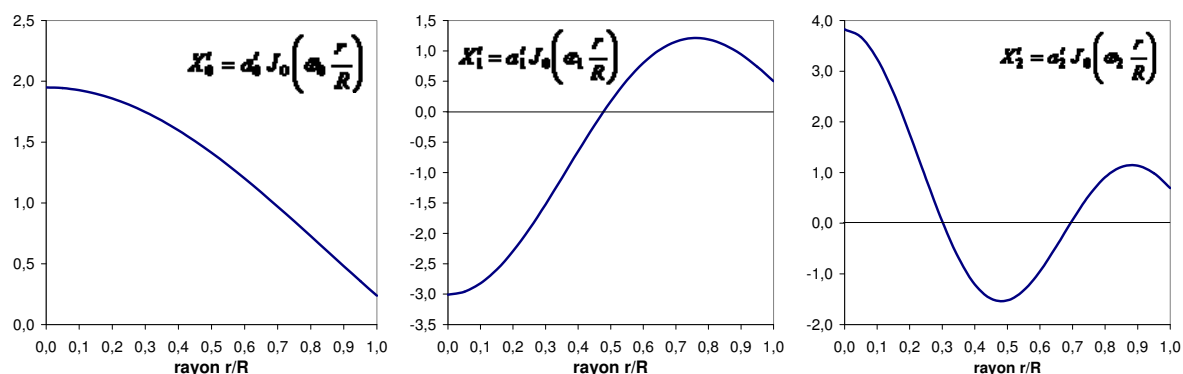


FIG. 4 Représentation des trois premières fonctions propres pour  $PeDa = 10$

Le profil  $X'_0$  est entièrement déterminé par le groupement  $\omega_0$  (cf. (95)) dont la valeur n'est dictée que par la concurrence entre flux diffusif, qui achemine le soluté vers la paroi, et flux réactif qui le consomme ou le génère à cette interface. Cette compétition est mesurée au sein du nombre de Péclet-Damköhler.

Les profils sont plus accentués quand  $PeDa$  est élevé (cf. FIG. 5). En effet, le transport est alors limitant par rapport à la réaction. Par conséquent, l'homogénéisation par diffusion sur une section n'est pas assez efficace et le gradient de concentration est donc plus marqué. En particulier, à fort  $PeDa$ , la vitesse de réaction est très élevée et la quasi-totalité de la matière arrivant à la paroi est consommée : le moment adimensionné en  $R$  tend vers la valeur nulle d'équilibre.

Les profils possibles sont bornés par deux fonctions :

- En l'absence de réaction ( $PeDa=0$ ), le moment est uniforme et égal, suite à la normalisation (72), à 1. Cette droite approxime les courbes pour lesquelles la réaction est limitante ( $PeDa < 0,01$ ).
- A partir de 1000, l'augmentation du  $PeDa$  n'a plus d'impact sur le profil, puisque la concentration à la paroi est déjà quasiment à l'équilibre. Comme la concentration, regardée en échelle linéaire, ne semble plus varier, le gradient du moment reste inchangé. Dans ce cas, la diffusion radiale contrôle le profil. Cette borne supérieure est expliquée mathématiquement par l'asymptote en  $\beta_0(0)$  (cf. FIG. 3).

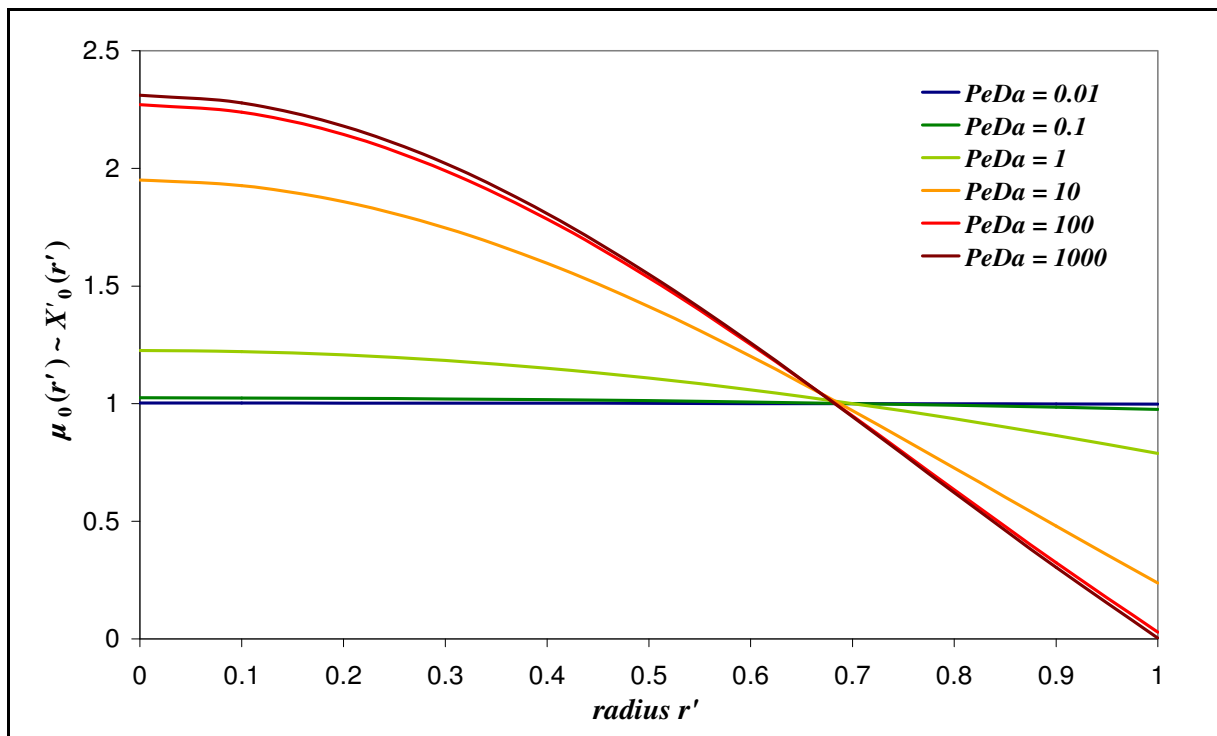


FIG. 5 Profil du moment adimensionné  $\mu_0$  en régime asymptotique pour différents  $PeDa$

Pour clore ce point, insistons sur le fait que tous ces profils sont normalisés par le déséquilibre chimique moyen. Positifs sur la figure ci-dessus, ils rendent compte du profil d'un réactif (valeur plus faible à la paroi où il est consommé). En multipliant par -1, ils représenteraient le profil d'un produit. En multipliant par un scalaire quelconque en facteur, il est possible de représenter tous les profils réels (*i.e.* non adimensionnels) possibles.

## 2.4 Coefficient réactif apparent

D'après les relations (73) et (91),

$$\gamma^* = \gamma_s^* + \gamma_v \geq 0 \quad \text{avec} \quad \gamma_s^* = D \left( \frac{\omega_0}{R} \right)^2 \quad (98)$$

Le coefficient réactif apparent est la somme des contributions surfaciques et volumiques. Puisque la constante cinétique  $\gamma_v$  est uniforme, la présence d'une réaction homogène a pour seul effet de translater les valeurs propres, et d'ainsi accélérer la décroissance temporelle : elle n'a, en particulier, aucune incidence sur la forme du profil de concentration. Comme  $\gamma_v$  est positif, le coefficient réactif apparent est toujours positif : les réactions conduisent *in fine* à un retour à l'équilibre.

Les réactions volumiques sont indépendantes de  $D$ , car, s'il existe bien un transport pour mettre en contact les réactifs, celui-ci intervient à l'échelle moléculaire : il est donc déjà implicitement pris en compte dans la constante  $\gamma_v$ . En revanche, la cinétique des réactions surfaciques  $\gamma_s^*$  est fonction de la diffusion *via* l'acheminement du soluté vers la paroi. Il est possible de représenter cette cinétique, normalisée par le temps caractéristique de diffusion, en fonction de  $PeDa$  (cf. FIG. 6). La cinétique adimensionnée est bornée à fort  $PeDa$ . On a beau augmenter la constante intrinsèque  $\kappa$ , le terme source n'augmentera pas car la cinétique est limitée par le transfert de masse : la concentration à la paroi est quasiment à l'équilibre et le profil de concentration possède une forme asymptotique (FIG. 3).

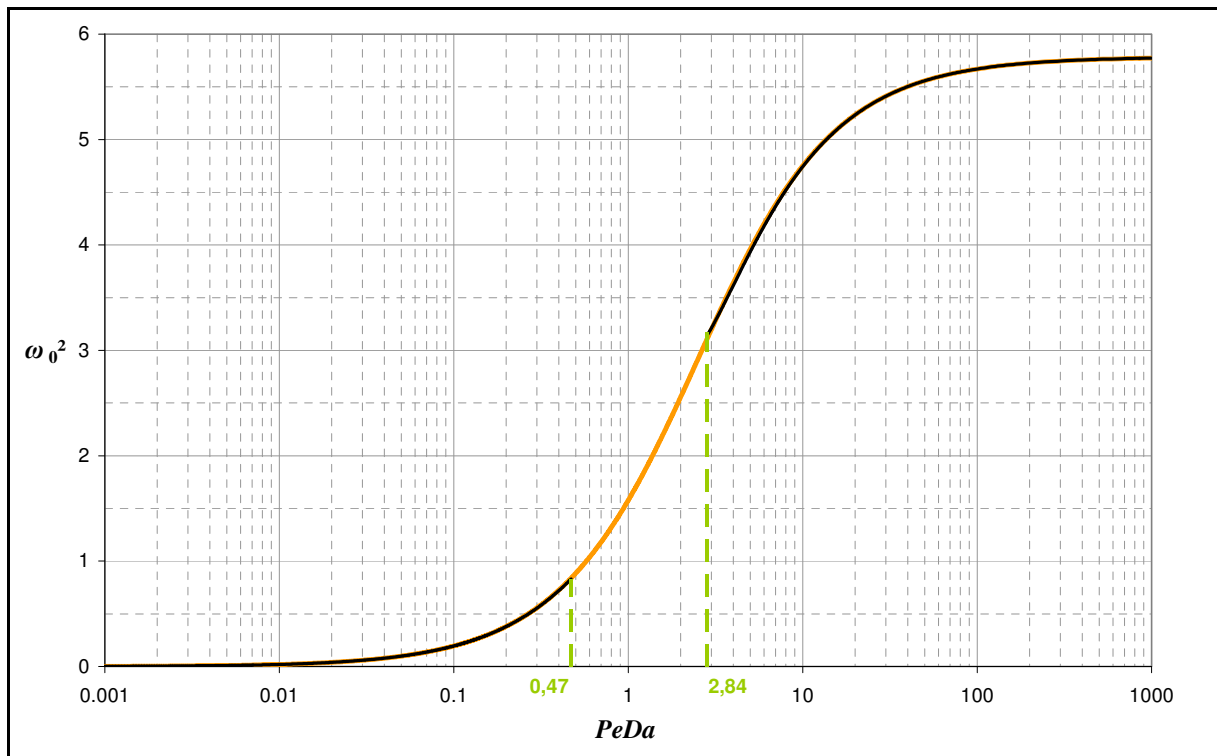


FIG. 6 Coefficient réactif apparent adimensionné ( $\omega_0^2$ ) en fonction du nombre  $PeDa$   
Représentation de la courbe théorique (98) en orange et des deux asymptotes (99) et (100) en noir.

Aux faibles  $PeDa$ , la courbe peut être approximée par<sup>23</sup> :

$$\frac{R^2}{D} \gamma_s^* = \omega_0^2 = 2PeDa - \frac{PeDa^2}{2} + o(PeDa^2) \quad (99)$$

Tandis que pour les  $PeDa$  élevés, un développement asymptotique fournit<sup>24</sup> :

$$\frac{R^2}{D} \gamma_s^* = \omega_0^2 = \beta_0(0)^2 \left( 1 - \frac{2}{PeDa} + \frac{2}{PeDa^2} \right) + o\left( \frac{1}{PeDa^2} \right) \quad (100)$$

Nous rappelons que, d'après le Tableau 1,  $\beta_0(0)^2 \approx 5,783186$ .

Nous commettons une erreur relative inférieure à 1% si nous exprimons la cinétique apparente normalisée des réactions surfaciques à l'aide de ces asymptotes sur l'intervalle  $[0 ; 0,47]$  pour la première et  $[2,84 ; \infty[$  pour la seconde.

En adimensionnant  $\gamma_s^*$  par le temps caractéristique de diffusion, nous analysons le phénomène de transport réactif du point de vue du transport, en observant l'impact des réactions sur celui-ci *via* l'estimation du terme source. Cependant, les géochimistes préfèrent avoir la relation inverse, *i.e.* l'effet du transport sur la réaction, en évaluant l'efficacité de la réaction définie comme le rapport entre les cinétiques globale et intrinsèque des réactions surfaciques (*cf.* (18)). L'efficacité est donnée en fonction du groupement  $\omega_0$  par la relation :

$$\gamma' = \frac{\gamma_s^*}{\gamma_s} = \frac{\omega_0^2}{\sigma R \cdot PeDa} \quad \text{avec, pour le cylindre, } \sigma R = 2 \quad (101)$$

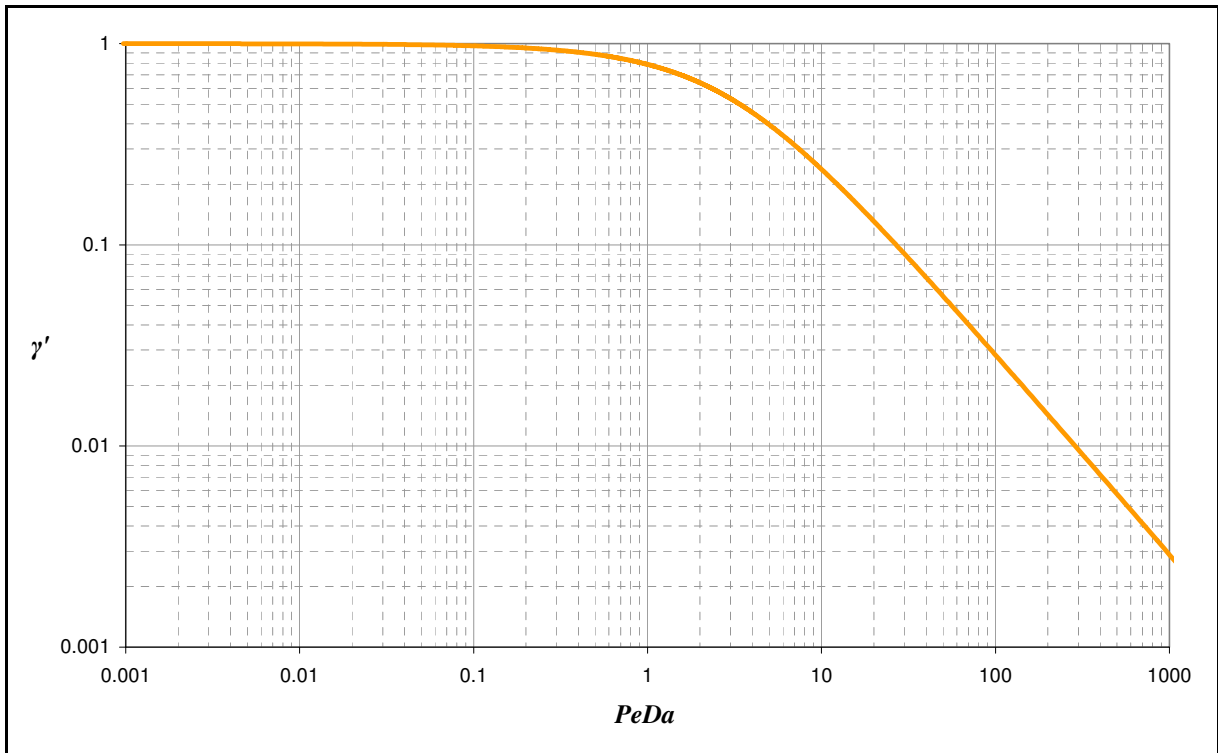


FIG. 7 Efficacité de réaction en fonction de  $PeDa$

Pour un transfert de masse plus rapide que la vitesse de consommation du soluté à la paroi, la cinétique globale est environ égale à la cinétique intrinsèque. Ce cas limite correspond à un nombre de Péclet-Damköhler très faible (mélange parfait). Dans le cas contraire, le transfert de masse contrôle la cinétique globale qui devient proportionnelle au temps de diffusion (*cf.* (100)). Ainsi, à  $PeDa$  élevé, on peut avoir un terme source faible même si le déséquilibre chimique moyen est grand car la concentration à la paroi est proche de sa valeur d'équilibre. Par conséquent, mésestimer le transfert de

masse peut être à l'origine d'erreurs importantes sur la cinétique globale puisque l'efficacité décroît en  $1/PeDa$ . Or les taux de réactions sont souvent mesurés en laboratoire sur des minéraux broyés et dans des systèmes artificiellement bien mélangés. Ainsi, ces lois expérimentales ne peuvent pas être introduits directement dans un module géochimique : des modèles, tels que l'approche réseau, sont nécessaires pour évaluer les effets du transfert de masse dans un milieu poreux (Li et al., 2006).

## 2.5 Vitesse moyenne du soluté

Pour l'écoulement de Poiseuille (88), la vitesse moyenne du soluté devient<sup>25</sup>, d'après (77) :

$$v' = \frac{v^*}{v} = \frac{4}{3} \left( 1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2} \frac{1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2}}{1 + \frac{PeDa^2}{\omega_0^2}} \right) \quad (102)$$

Cette expression n'est que semi analytique puisque le groupement  $\omega_0$ , solution de (92), doit être déterminé par dichotomie. Elle est équivalente aux formules de Shapiro et Brenner (1986) et Sankarasubramanian et Gill (1973). Deux asymptotes sont déterminées<sup>26</sup> sur les intervalles  $[0 ; 3,34]$  et  $[4,66 ; \infty[$  pour une erreur relative inférieure à 1% :

$$\text{Pour } PeDa \ll 1 \quad v' = 1 + \frac{PeDa}{6} - \frac{PeDa^2}{48} + o(PeDa^2) \quad (103)$$

$$\text{Pour } PeDa \gg 1 \quad v' = \frac{4}{3} \left( 1 + \frac{1}{\beta_0^2(1)} - \frac{1}{PeDa} \left( 1 - \frac{2}{\beta_0^2(1)} \right) \right) + o\left(\frac{1}{PeDa}\right) \quad (104)$$

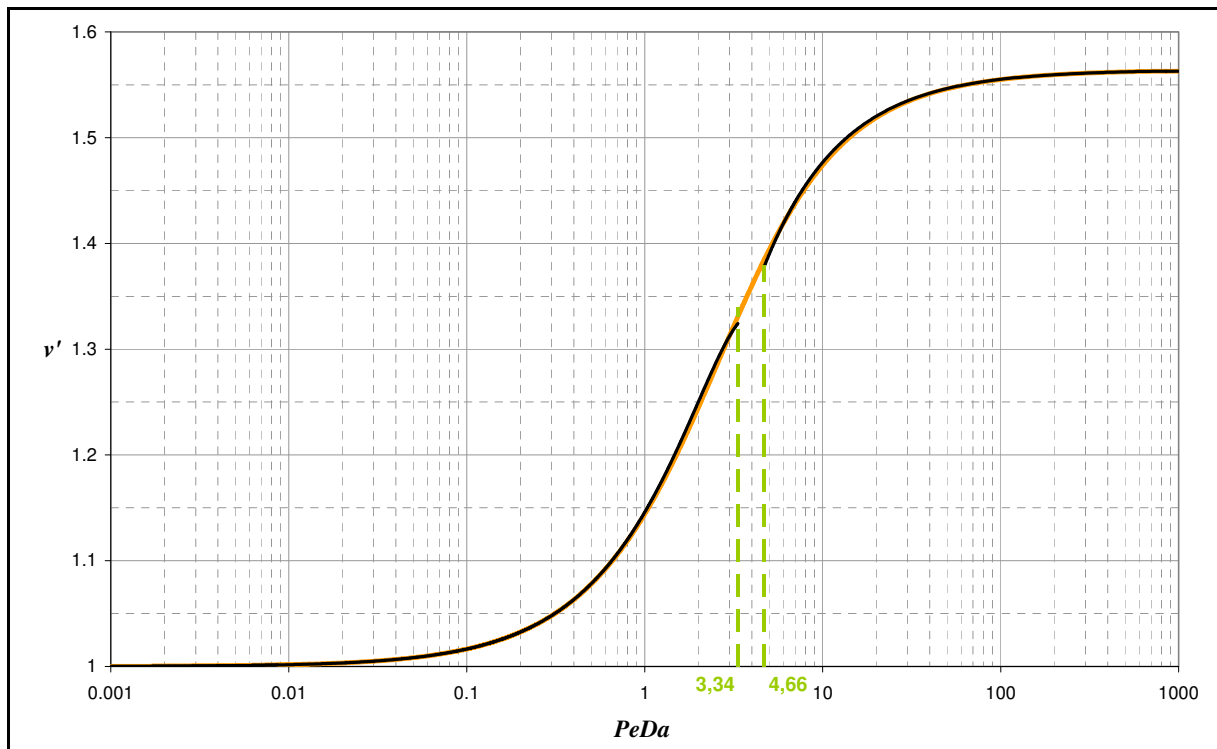


FIG. 8 Vitesse moyenne du soluté adimensionnée en fonction du paramètre  $PeDa$

La vitesse moyenne du soluté est différente de la vitesse moyenne du fluide à cause de la non uniformité du moment  $\mu_0$  sur une section. A faible  $PeDa$ , le profil s'estompe : nous retrouvons alors la

concordance entre les deux vitesses. En revanche, nous commettrions une erreur de plus de 50% en identifiant ces deux vitesses à fort  $PeDa$ . La différence entre les deux valeurs possède une limite supérieure en raison de l'existence d'un profil maximal.

La présence des réactions surfaciques tend à augmenter la vitesse moyenne du soluté par rapport au cas non réactif, pour deux raisons. Premièrement, le soluté est plus concentré (après normalisation) dans la zone centrale où l'écoulement est plus rapide comme le montre le profil du moment local  $\mu_0$  (cf. FIG. 5). Deuxièmement, des particules sont consommées (précipitation) ou créées (dissolution) à l'arrière du front. Cette diminution du déséquilibre chimique augmente *de facto* la vitesse de propagation du soluté. Ce deuxième effet explique pourquoi la vitesse moyenne du soluté n'est pas simplement égale à l'intégrale sur une section du champ de vitesse locale pondéré par le moment  $X'_0$ . Ces deux contributions augmentent avec la cinétique de la réaction à la paroi.

## 2.6 Coefficient de dispersion du soluté

Les réactions impactent uniquement la partie convective du coefficient de dispersion en modifiant le profil du moment sur une section (cf. (84)). Elles n'ont aucune influence sur la partie moléculaire qui ne dépend que de l'agitation thermique. Par conséquent, sans convection, *i.e.* si le nombre de Péclet est nul, le coefficient de dispersion (ou de diffusion dans ce cas) reste inchangé qu'il y ait des réactions ou non. Bien entendu, ceci ne tient pas compte d'éventuelles variations de température dues à l'endothermie ou l'exothermie des réactions. Un profil de température peut rendre le coefficient de diffusion hétérogène à l'échelle du pore et modifier sa valeur moyenne.

Toutefois, nous nous intéresserons uniquement aux conséquences directes d'une réaction surfacique et seule la partie convective sera étudiée par la suite. A l'aide des groupements  $\omega_n$  et  $a_n$  (cf. (94)), l'expression (84) devient<sup>27</sup> :

$$D_C^* = D \cdot Pe^2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{16 \cdot (a_n a_0)^2}{\omega_n^2 - \omega_0^2} \cdot \left( \int_0^1 J_0(\omega_0 r') J_n(\omega_n r') r'^3 dr' \right)^2 \quad (105)$$

Nous constatons une dépendance classique selon le carré du nombre de Péclet, défini ici à l'aide du rayon du capillaire. Cette contribution de l'écoulement à la microdispersion a été initialement démontrée par Taylor et Aris pour un soluté non réactif (concentration uniforme sur une section). Nous adimensionnerons l'expression ci-dessus par cette dispersion, dite de Taylor-Aris, pour étudier uniquement l'influence des réactions.

$$D^{TA} = D + D_C^{TA} \quad \text{avec} \quad D_C^{TA} = \frac{Pe^2 D}{48} \quad \text{où} \quad Pe = \frac{vR}{D} \quad (106)$$

La formulation (105) fait appel à l'intégrale de deux fonctions de Bessel avec un monôme de degré 3. A notre connaissance, cette intégrale n'est pas calculable analytiquement. En effet l'expression littérale proposée par Sankarasubramanian et Gill (1973) s'est trouvée être incorrecte. Aussi, elle sera évaluée numériquement dans nos calculs à l'aide de l'approximation des trapèzes.

D'autre part, comme le coefficient de dispersion est évalué à l'aide d'une somme infinie de termes, nous devons estimer l'erreur commise en tronquant la série. Pour cela, nous représentons, pour deux nombres de Péclet-Damköhler extrêmes, (cf. FIG. 9) :

- en pointillé, la contribution du  $n^{\text{ième}}$  terme normalisé par la série évaluée jusqu'au  $50^{\text{ième}}$  terme,
- en trait plein, l'erreur de la troncature au  $n^{\text{ième}}$  terme, en prenant pour référence la série précédente.

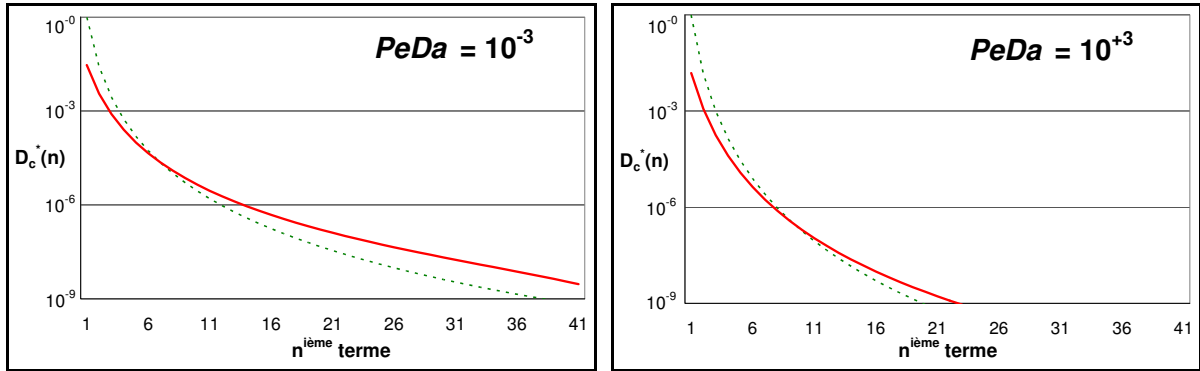


FIG. 9 Estimation de l'erreur commise lors de l'évaluation de la série  $D_c^*$   
 Contribution du  $n^{\text{ième}}$  terme (vert) et erreur de troncature (rouge)

Tout d'abord, il y a bien diminution progressive de l'écart en raison de la convergence de la série (assurée par la théorie de Sturm-Liouville), puisque la contribution de chaque composante décroît plus rapidement qu'en  $1/n$ . Ensuite, plus de 95% du coefficient de dispersion est évalué à l'aide du premier terme. Enfin, à précision égale, nous avons besoin de moins de termes quand le nombre de  $PeDa$  est élevé. Il en faut moins de 25 pour atteindre une précision de  $10^{-9}$  si  $PeDa$  vaut 1000, alors qu'il en faudrait plus de 40 pour un  $PeDa$  inférieur à  $10^{-3}$ . Finalement, la courbe théorique sera tracée avec une série tronquée au 50<sup>ième</sup> terme, ce qui nous assure au moins une erreur relative inférieure à  $10^{-9}$ .

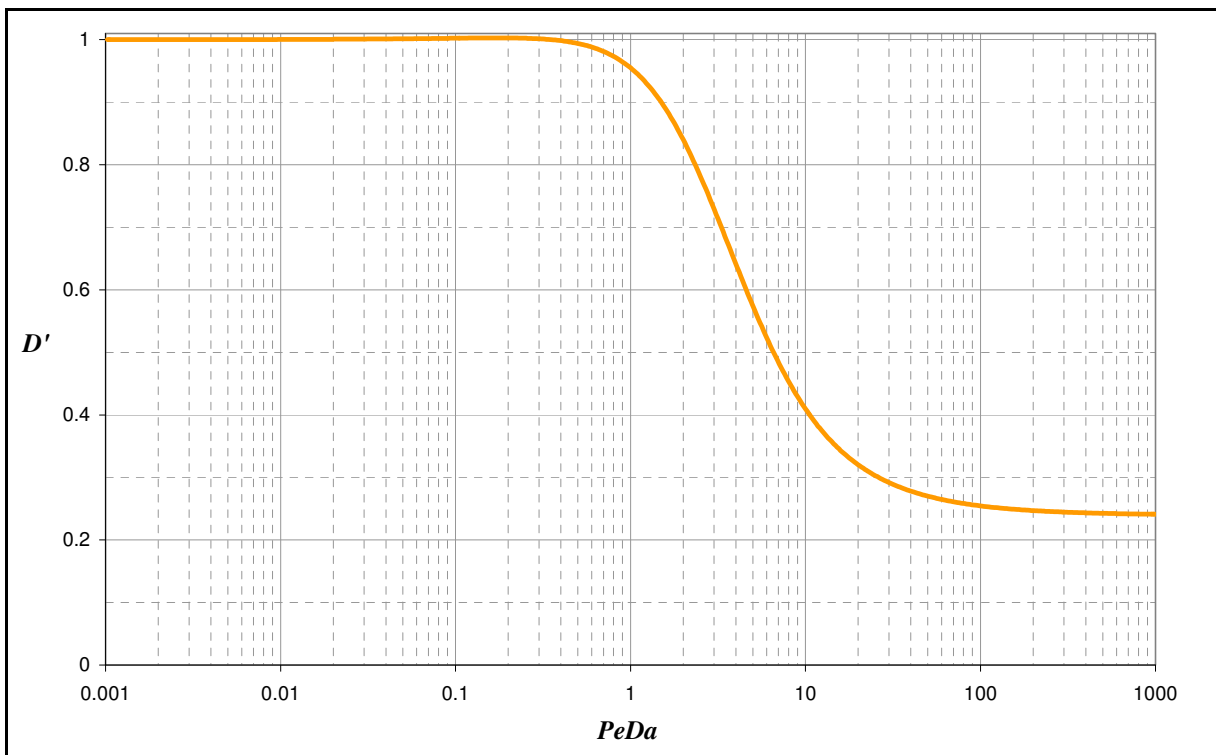


FIG. 10 Composante convective du coefficient de dispersion adimensionnée en fonction de  $PeDa$

Aux  $PeDa$  élevés, les réactions surfaciques conduisent à une forte chute de la dispersion (cf. FIG. 10). Si nous revenons à la description Lagrangienne *-a priori* plus simple à commenter- et en considérant un phénomène de précipitation, cette baisse s'explique par une disparition presque totale des particules de soluté sur les lignes de courant extérieures. La distribution de vitesse vue par le

soluté étant plus étroite, la dispersion diminue. D'autre part, l'augmentation du gradient de concentration radial, facilement observable sur les profils (*cf.* FIG. 5), force un plus grand nombre de particules initialement au centre à balayer une plus large zone transverse. Cette augmentation de la dispersion radiale entraîne aussi une diminution de la dispersion axiale (Sankarasubramanian et Gill, 1973) puisque ce mélange diminue l'écart entre les positions des particules de tête et de queue.

## 2.7 Déformation de la paroi

Dans ce cas particulier, évaluer la vitesse moyenne de la paroi (87) revient à déterminer la dérivée temporelle du rayon. Celle-ci s'écrit, à l'aide des expressions (92) et (95), comme suit :

$$\frac{dR'}{dt'} = \frac{\omega_0^2}{2 \cdot PeDa} \cdot \frac{C'}{\bar{\gamma}'} \quad (107)$$

D'après la formulation (101), la variation de la paroi peut aussi être exprimée en fonction de l'efficacité du capillaire :

$$\frac{dR'}{dt'} = \frac{\gamma'}{\bar{\gamma}'} \cdot C' \quad (108)$$

Cela signifie que la variation du rayon est proportionnelle au déséquilibre chimique constaté à la paroi (cinétique du premier ordre), *via* le rapport entre le déséquilibre moyen du réseau et celui du capillaire, représenté par  $C'$ , puis le ratio entre le déséquilibre moyen du capillaire et celui à la surface, égal à l'efficacité  $\gamma'$  (*cf.* (18)). Cette dernière ne dépend que des caractéristiques du capillaire et a été déterminée en résolvant le transport à l'échelle microscopique.  $C'$ , en revanche, est fonction des flux entre pores, résultats du transport étudié à l'échelle macroscopique. Remarquons que, naturellement, l'influence microscopique, due au transfert de masse, s'estompe à faible  $PeDa$  quand la cinétique est limitée par les réactions de surface ( $\gamma'$  tend vers 1).

En valeurs réelles, en faisant appel aux expressions (19) et (101), il est clair que la diffusion ne joue aucun rôle dans la déformation à faible  $PeDa$ , tout comme la cinétique intrinsèque à fort  $PeDa$ . Pour ce dernier cas, il apparaît qu'à concentration moyenne égale, la variation du rayon est plus rapide dans les petits capillaires, pour lesquels le transport diffusif vers la paroi est plus efficace.

$$\frac{dR}{dt} = V_m \cdot \frac{v_m}{v} \cdot \kappa \cdot \gamma' \cdot \left( \langle c \rangle_{cap}^t - c^* \right) = \begin{cases} V_m \cdot \frac{v_m}{v} \cdot \kappa \cdot \left( \langle c \rangle_{cap}^t - c^* \right) & \text{quand } PeDa \rightarrow 0 \\ V_m \cdot \frac{v_m}{v} \cdot \frac{\beta_0^2 D}{2 R} \cdot \left( \langle c \rangle_{cap}^t - c^* \right) & \text{quand } PeDa \rightarrow \infty \end{cases} \quad (109)$$

## 2.8 Régime asymptotique

Jusqu'à présent, nous avons précisé que les résultats exposés étaient valables en régime asymptotique. Nous cherchons dorénavant à évaluer l'impact de ce régime sur le processus global de dissolution/précipitation, pour voir s'il est bien acceptable de négliger le régime transitoire, du moins dans le cas de capillaires. Nous insistons sur le fait que cette étude suppose valide l'hypothèse de quasi-statisme (20) puisque, dans le cas contraire, la déformation étant plus rapide que l'établissement du champ de concentration, il est impossible de définir un régime asymptotique.



### 2.8.1 Ordre de grandeur de la durée du transitoire

Nous avons précédemment présenté sous forme littérale le domaine de validité du régime asymptotique. Nous cherchons ici à quantifier ce critère dans le cadre du capillaire. Selon la définition (68), le début du régime asymptotique est supérieur à l'inverse de la différence des deux premières valeurs propres. En considérant le critère minimal,

$$t_{asy} \approx \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_0} \quad (110)$$

D'après l'expression (91), ce temps dépend du carré des groupements  $\omega_n$ , qu'il est possible d'encadrer en utilisant FIG. 3,

$$\frac{R^2}{D(\beta_0(1)^2 - \beta_0(0)^2)} \leq t_{asy} \leq \frac{R^2}{D(\beta_1(1)^2 - \beta_1(0)^2)} \quad (111)$$

Nous voyons donc que le régime asymptotique arrive plus tardivement quand le rayon est grand et le coefficient de diffusion faible. En effet, pour terminer le régime transitoire, il faut adsorber la quantité de soluté contrôlée par les harmoniques élevées. Or cette consommation est fonction du temps d'acheminement du soluté vers la paroi et donc du temps de diffusion. La compétition entre cinétique intrinsèque et transfert intervient, quant à elle, dans la différence des zéros des fonctions de Bessel. Toutefois, en évaluant numériquement l'expression (111), nous constatons que l'influence du  $PeDa$  est du second ordre par rapport au rayon.

$$0,04 \frac{R^2}{D} \leq t_{asy} \leq 0,07 \frac{R^2}{D} \Rightarrow t_{asy} \approx 0,05 \frac{R^2}{D} \quad (112)$$

Pour fixer les idées, prenons un rayon de  $1,4 \mu\text{m}$  et un coefficient de diffusion de  $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Alors, le régime asymptotique serait atteint une milliseconde seulement après la création du déséquilibre initial. Dans le cas d'une injection continue, en prenant pour référence une vitesse de un mètre par jour, cela correspond à une avancée du front d'environ  $0,01$  micromètre. Cette distance est généralement petite devant la longueur de la gorge et le régime asymptotique peut pleinement se développer. Par contre, ce n'est plus le cas près du puits où les vitesses sont plus importantes et où les effets de bord ne peuvent plus être négligés. Aussi, le modèle asymptotique présenté est valable *a priori* loin du puits, sous réserve d'un déséquilibre chimique faible pour valider l'hypothèse de quasi-statisme.

### 2.8.2 Temps et fraction asymptotiques

Nous évaluons maintenant précisément, pour différentes conditions initiales, le temps  $t_{asy}$  nécessaire pour atteindre le régime asymptotique dans un capillaire circulaire, ainsi que la fraction  $f_{asy}$  du soluté restant à  $t_{asy}$ .

Puisque le régime asymptotique n'est, à strictement parler, jamais atteint, nous définissons une tolérance  $\varepsilon$  telle que le régime asymptotique est supposé commencer dès que la différence relative<sup>28</sup>  $\eta$  entre le profil du moment local et sa solution asymptotique est inférieure à  $\varepsilon$  :

$$\eta = \frac{\|\mu_0(r,t) - A_0 X_0(r) \exp(-\lambda_0 t)\|}{\|\mu_0(r,t)\|} = 1 - \frac{(A_0 \exp(-\lambda_0 t))^2}{\sum_{n=0}^{\infty} (A_n \exp(-\lambda_n t))^2} \quad (113)$$

La différence  $\eta$  est mesurée *via* la norme  $N_2$  issue du produit scalaire usuel sur l'espace des fonctions (*cf.* (63)). Cette détermination est de loin plus précise que les estimations rapides (110) et (112). Pour les graphiques suivants (*cf.* FIG. 12), une précision de 0,01 a été choisie. Les valeurs propres apparaissant dans l'équation (113) sont déterminées à l'aide des groupements  $\omega_n$  grâce à l'expression (91). Pour cela, nous supposons qu'il n'y a pas de réactions volumiques ( $\gamma_v=0$ ). Leur présence ne ferait que diminuer la fraction de soluté présente au début du régime asymptotique en accélérant le retour à l'équilibre.

Définissons maintenant la fraction du soluté présente au début du régime asymptotique. Il s'agit du moment  $m_0$ , normalisé par sa valeur initiale. Donc, d'après (69),

$$f_{asy} = \sum_{n=0}^{\infty} A_n W_n \exp(-\lambda_n t_{asy}) \quad \text{avec}^{29} \quad W_n = \int_{q_0} X_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' = \frac{2}{\omega_n \sqrt{1 + \frac{\omega_n^2}{PeDa^2}}}. \quad (114)$$

Le temps asymptotique et la quantité de soluté restante dépendent de la condition initiale *via* les coefficients  $A_n$  déterminés numériquement en calculant l'aire de l'intégrale (67).

Un premier test a été mené pour un profil initial uniforme. Pour un capillaire fini, cela revient à étudier l'établissement du régime asymptotique en supposant que le pore amont génère un mélange parfait. A faible  $PeDa$ , le régime asymptotique est quasi-instantané (*cf.* FIG. 12) car les profils initial et final sont presque identiques. Ceci est nettement observable sur l'analyse spectrale de la figure FIG. 11 : le profil est quasi-entièrement décrit par le mode propre du régime asymptotique d'amplitude  $A_0$ . Par conséquent, la quantité de soluté qui réagit pendant le régime transitoire est négligeable. A l'inverse, comme le spectre s'élargit pour des  $PeDa$  plus élevés et qu'il faut consommer toutes ces contributions avant d'atteindre le régime asymptotique, la fraction restante s'effondre à  $PeDa$  fort pour atteindre 30% de la quantité initiale à  $t_{asy}$ . Remarquons cependant que la durée du transitoire est maximale pour des nombres de Péclet-Damköhler intermédiaires. En effet, même s'ils ont une amplitude  $A_0$  plus élevée, les fréquences de relaxation  $\lambda_n$  de leurs modes, déduites des groupements  $\omega_n$ , sont plus faibles (*cf.* FIG. 3). Il leur faut donc plus de temps pour atténuer les modes du transitoire.

Dans un deuxième test, nous supposons que la concentration est initialement à l'équilibre au niveau de l'interface roche/fluide. Le seul profil stable vérifiant cette condition se résume au profil asymptotique constaté pour un  $PeDa$  infini. Par conséquent, la durée du transitoire est plus longue pour les faibles  $PeDa$ . Nous constatons alors que la durée maximale est plus grande que dans le cas précédent, puisque la relaxation des termes à haute fréquence est plus lente (valeurs propres plus faibles). Néanmoins, le pic de consommation est constaté pour les  $PeDa$  intermédiaires, qui n'ont ni une faible cinétique intrinsèque ( $PeDa \ll 1$ ) ni une bonne adéquation avec le profil initial ( $PeDa \gg 1$ ). En effet, comme pressenti lors de l'analyse dimensionnelle (*cf.* (15)), l'atténuation du transitoire est due, bien entendu, aux réactions mais aussi à la diffusion. C'est ce dernier processus qui prédomine à faible  $PeDa$ . Cela veut tout simplement dire que, dans ce cas, on atteint la solution asymptotique non pas en consommant le soluté mais en le transportant.

A notre avis, ces deux tendances extrêmes sont rarement observées dans un milieu poreux réel s'il n'est pas trop hétérogène. En effet, on peut concevoir le transport transitoire d'un soluté réactif à l'échelle de la carotte ainsi : préalablement à l'équilibre, le pore est envahi à  $t=0$  par un fluide réactif dont le profil local de concentration a été fixé par les régimes réactifs des pores qu'il a traversés. Ces

régimes réactifs, caractérisés par les nombres de Péclet-Damköhler locaux, sont sûrement différents de celui du capillaire étudié. En revanche, dans des milieux corrélés, la variation de  $PeDa$ , due à la différence des rayons inscrits, reste limitée entre deux pores voisins. Aussi nous pouvons supposer que le profil initial est proche de celui d'équilibre. C'est pourquoi, dans ce troisième test, ces deux profils seront égaux, excepté une légère perturbation : nous supposons que la concentration à la paroi est 10% plus élevée que sa valeur asymptotique, en raison d'un léger mélange dans le corps du pore. Nous remarquons alors que plus de 70% de la quantité totale de soluté est contrôlée par le régime asymptotique, quel que soit  $PeDa$ .

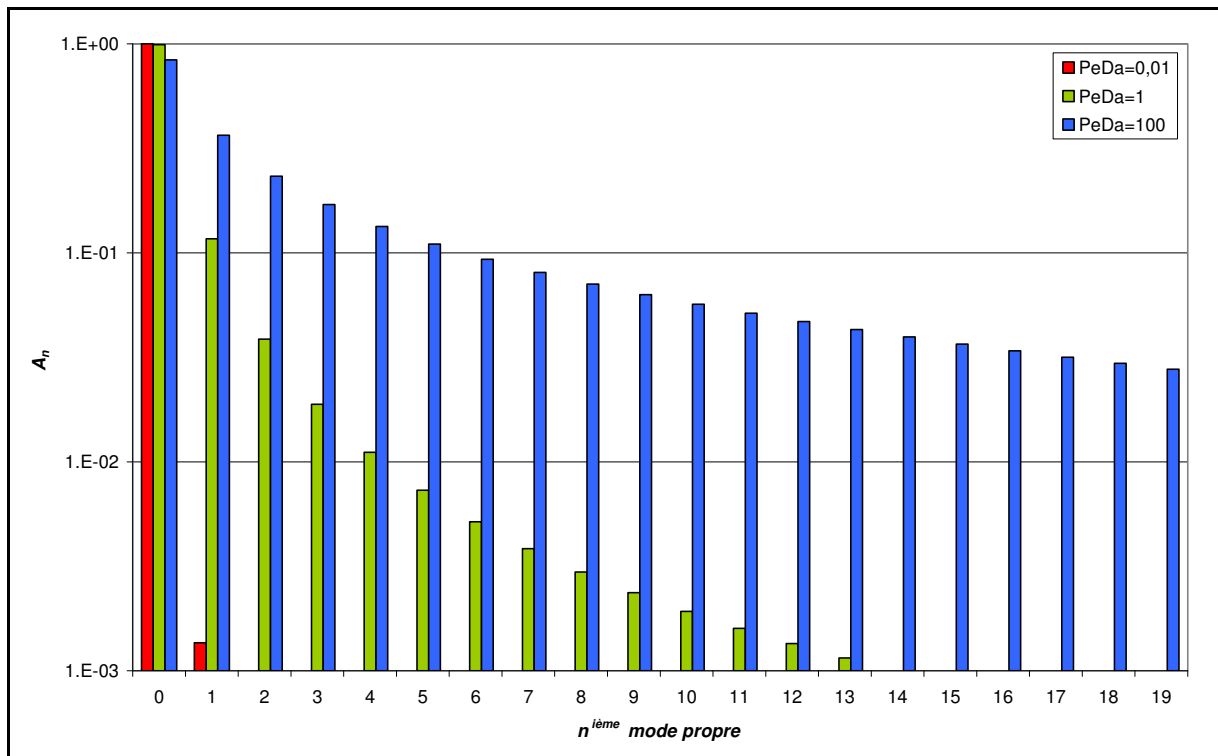


FIG. 11 Spectres propres pour différents  $PeDa$  dans le cas d'un profil de concentration initial uniforme

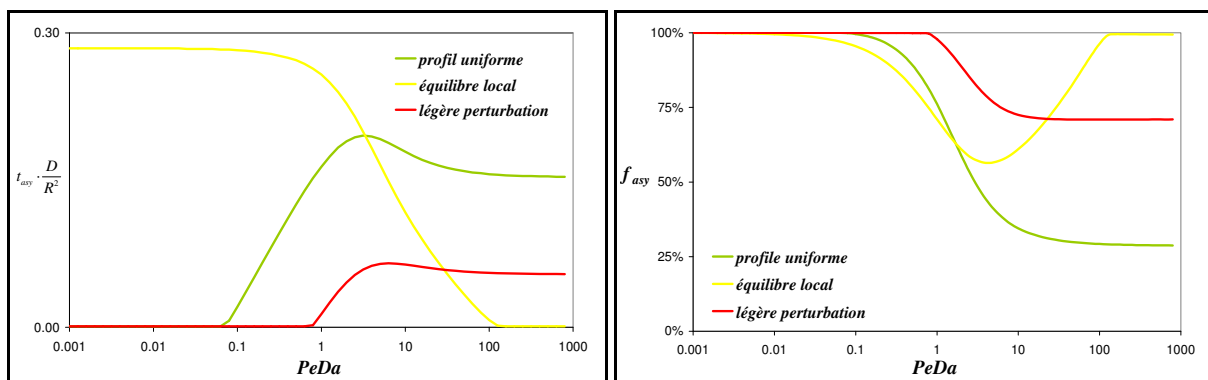


FIG. 12 Quantification du régime asymptotique en fonction de  $PeDa$  Estimations, avec une précision  $\varepsilon$  de  $10^{-2}$ , du temps asymptotique (adimensionné) et de la fraction restante pour différents profils initiaux.

En conclusion, il est tout à fait envisageable d'étudier le phénomène de transport réactif en passant sous silence les spécificités du transitoire, du moins loin du puits. En effet, dans cette zone, la vitesse du fluide est suffisamment faible pour négliger la longueur de transition (environ  $0,01 \mu\text{m}$  pour une vitesse de  $1 \text{ m/jour}$ ) par rapport à la taille du pore. En outre, loin du régime forcé par le puits injecteur, la concentration peut développer un profil proche du mode propre principal de chaque pore, de sorte que le régime asymptotique soit atteint assez rapidement avec une consommation faible. Par conséquent nous pouvons estimer la déformation de la paroi à l'aide de cette seule valeur asymptotique.

### 3 Application à la sphère

La modélisation du transport réactif dans le corps du pore bute sur plusieurs problèmes :

- au confluent de plusieurs chemins d'écoulement, les lignes de courant dans le pore ne sont pas, en général, calculables analytiquement.
- les flux de transport, dispersifs ou convectifs, seront donc inconnus.
- l'intensité du dépôt ou de la dissolution varie *a priori* fortement localement, selon qu'il existe des restrictions acheminant le soluté de manière concentrée ou non.

Pendant pour le pore, nous verrons que seuls nous intéressent le coefficient réactif apparent, autrement dit le terme source, et la vitesse de déformation moyenne de la paroi. Puisque les résultats sont moyennés *in fine*, autant considérer la modélisation la plus simple possible : système fermé avec gradient à la paroi unique. C'est pourquoi nous étudierons la sphère.

La sphère est un cas particulier de la théorie des moments pour lequel il n'existe pas d'espace global mais seulement un espace local. Cela signifie que le moment local  $\mu_0$  est exactement égal à la concentration. Il serait donc possible de retrouver directement, *i.e.* à partir de l'équation différentielle locale, les résultats ci-après.

#### 3.1 Détermination de la base propre

Le fluide est au repos dans la sphère de rayon  $R$ . Par conséquent, en coordonnées sphériques, l'opérateur  $L$  de transport s'écrit sous la forme de Sturm-Liouville :

$$-\frac{d}{dr} \left( Dr^2 \frac{dX_n}{dr} \right) + \gamma_v r^2 X_n = \lambda_n r^2 X_n \quad (115)$$

La solution physiquement acceptable de l'équation différentielle précédente est<sup>30</sup> :

$$X_n = a_n \frac{\sin(\omega_n r')}{r'} \quad \text{avec} \quad r' = \frac{r}{R} \quad \text{et} \quad \lambda_n = D \left( \frac{\omega_n}{R} \right)^2 + \gamma_v \geq 0 \quad (116)$$

Les conditions à la paroi sont responsables d'une discrétisation des valeurs propres. En injectant l'expression (116) dans l'équation (28), il apparaît que les groupements  $\omega_n$  sont les racines de l'équation<sup>31</sup> :

$$1 - \frac{\omega}{\tan \omega} = PeDa \quad \text{avec} \quad PeDa = \frac{\kappa R}{D} \quad (117)$$

Le profil asymptotique de concentration est gouverné par la fonction  $X_0$ , valide en l'absence d'écoulement. Sous cette condition, rien ne sert de calculer la vitesse moyenne du soluté et la partie convective du coefficient de dispersion : ils sont trivialement nuls pour une sphère fermée. Ils peuvent par ailleurs être négligés par rapport à ceux du capillaire dans l'approche réseau en raison de la faible résistance hydraulique du pore. Aussi, il est inutile de chercher à orthonormaliser la base  $X_n$ . Seules les valeurs propres sont d'intérêt. Par contre, pour exprimer la vitesse de précipitation ou de dissolution, nous aurons besoin de  $X'_0$ , *i.e.* de la fonction  $X_0$  normalisée par la moyenne simple<sup>32</sup>.

$$X'_0 = \frac{\omega_0^2}{3(\sin \omega_0 - \omega_0 \cos \omega_0)} \frac{\sin(\omega_0 r')}{r'} \quad (118)$$

## 3.2 Groupement $\omega_0$

Puisque la fonction tangente tend vers 0 en  $\pi$  modulo  $\pi$ , la fonction (117) qui à  $\omega$  associe  $PeDa$  admet une asymptote verticale en ces points. Sauf à l'origine, où la fonction s'annule car  $\tan \omega \approx \omega$ . Le groupement  $\omega_0$  est donc compris entre 0 et  $\pi$ , pour un nombre de Péclet-Damköhler respectivement nul et infini. La fonction (117) présente aussi une singularité en  $\pi/2$  car tangente n'est pas définie. Nous étendons donc cette fonction en ce point en prenant sa limite égale à 1 (tangente tend vers l'infini).

## 3.3 Coefficient réactif apparent

### 3.3.1 Détermination en fonction du $PeDa$

Rappelons que le coefficient réactif apparent est égal à la première valeur propre  $\lambda_0$ . Comme pour le capillaire, nous étudierons la partie du coefficient due aux réactions surfaciques. Il existe une dépendance semblable selon  $PeDa$  (*cf.* FIG. 6 et FIG. 13). En particulier, la contribution des réactions surfaciques est limitée par la diffusion dans la gamme contrôlée par le transport ( $PeDa \gg 1$ ). Seule change la valeur de cette borne supérieure qui est fonction de la géométrie.

A l'aide de développements limités, le coefficient réactif apparent des réactions surfaciques, normalisé par le temps de diffusion, peut être approximé par les fonctions suivantes<sup>33</sup> pour une erreur relative inférieure à 1% :

$$\begin{array}{l} PeDa \in [0; 0,62] \\ \text{(réaction limitante)} \end{array} \quad \frac{R^2}{D} \bar{\gamma}_s^* = \omega_0^2 = 3PeDa - \frac{3}{5}PeDa^2 + o(PeDa^2) \quad (119)$$

$$\begin{array}{l} PeDa \in [6,69; \infty[ \\ \text{(transport limitant)} \end{array} \quad \omega_0^2 = \pi^2 \left( 1 - \frac{2}{PeDa} + \frac{1}{PeDa^2} + \frac{2\pi^2}{3PeDa^3} + o\left(\frac{1}{PeDa^3}\right) \right) \quad (120)$$

Nous pouvons aussi tracer l'efficacité de la réaction (*cf.* FIG. 14) à l'aide de l'expression (101). Précisons que pour la sphère  $\sigma R$  vaut 3. Nous retrouvons la décroissance en  $1/PeDa$ , caractérisée par une droite dans un graphique logarithmique. Par rapport au cylindre, nous constatons une efficacité légèrement supérieure. Autrement dit, la courbure tridimensionnelle de la sphère augmente la probabilité qu'a une particule proche de la paroi de heurter cette dernière. Ainsi, pour un même rayon inscrit, le transfert de masse est moins limitant dans la sphère que dans le cylindre. Cela ne présume néanmoins pas de la valeur réelle de la cinétique apparente. Or c'est la comparaison de ces termes sources qui importe lorsqu'on cherche à résoudre le champ de concentration à l'échelle macroscopique.

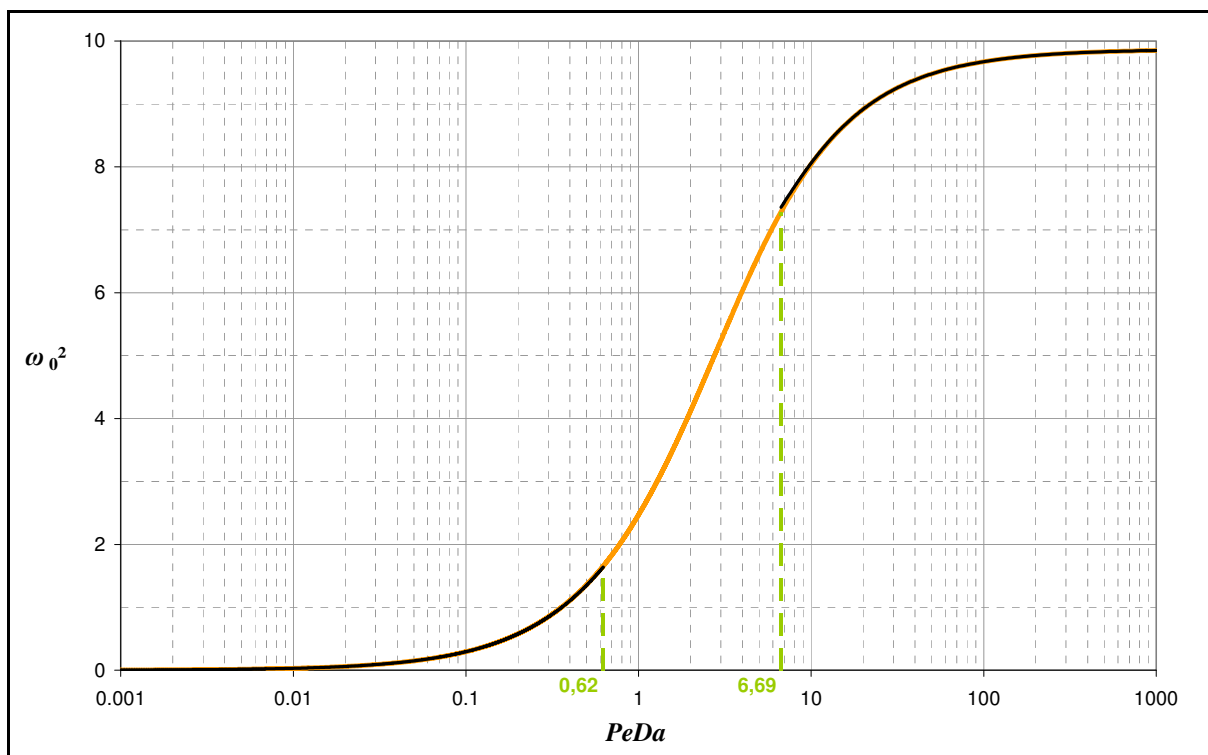


FIG. 13 Coefficient réactif apparent adimensionné ( $\omega_0^2$ ) en fonction de  $PeDa$  pour la sphère  
Représentation de la courbe théorique, solution de (117), en orange et des deux approximations  
(119) et (120) en noir. Contribution des réactions surfaciques uniquement.

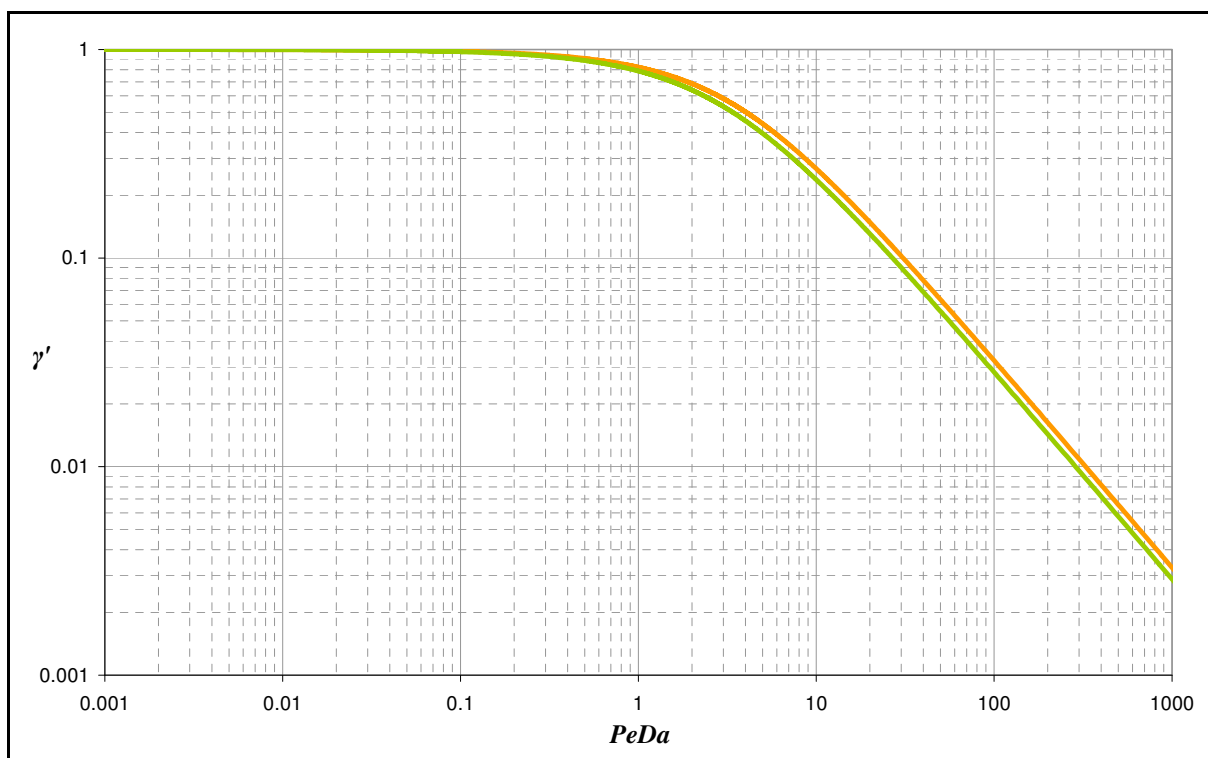


FIG. 14 Efficacité de la réaction dans la sphère (orange) et comparaison avec le cylindre (vert)

### 3.3.2 Comparaison des cinétiques apparentes du pore et de la restriction

Nous avons vu que le coefficient réactif apparent adimensionné est toujours plus élevé dans la sphère que dans le cylindre, même quand la réaction est limitante (*cf.* (99) et (119) et FIG. 14). En revanche, pour savoir si les réactions de précipitation/dissolution se déroulent préférentiellement dans le corps du pore, supposé sphérique, ou dans ses gorges, supposées cylindriques, nous devons considérer le coefficient macroscopique réel, et donc tenir compte de l'influence du rayon.

Il existe un ratio entre le rayon du pore et celui du canal pour lequel il y a transition entre des réactions majoritaires dans les pores et des réactions prépondérantes dans les canaux<sup>34</sup>. Ce rapport d'aspect critique, noté  $AR_c$ , ne dépend que légèrement de  $PeDa$  :

$$\frac{\gamma_p^*}{\gamma_c^*} \leq 1 \quad \text{si} \quad AR \geq AR_c \quad \text{avec} \quad \begin{cases} AR_c = \frac{3}{2} = 1,5 & \text{quand } PeDa \ll 1 \\ AR_c = \frac{\pi}{\beta_0} \approx 1,3 & \text{quand } PeDa \gg 1 \end{cases} \quad \text{où} \quad AR = \frac{R_p}{R_c} \quad (121)$$

où les indices  $p$  et  $c$  indiquent respectivement une appartenance au pore et au canal.

Comme le rapport d'aspect constaté dans les milieux naturels est supérieur à la valeur critique, comprise entre 1,3 et 1,5, les réactions apparentes seront plus intenses dans les gorges que dans les pores. Ceci conduira donc à un retour à l'équilibre plus rapide dans les restrictions qui présenteront en régime asymptotique des déséquilibres chimiques plus faibles. Ce résultat ne tient pas compte de la présence des flux convecto-diffusifs qui homogénéisent la concentration, mais permet cependant de dégager une tendance que l'on exploitera plus en avant ultérieurement. Pour clore ce point, soulignons que la valeur du rapport d'aspect critique découle directement des types de géométrie choisis pour modéliser le réseau de pores.

### 3.4 Comparaison des vitesses de déformation du pore et de la restriction

D'après l'expression (108) de la vitesse de déformation, valide quelle que soit la géométrie, les rayons du pore et de la restriction évoluent distinctement en raison de différences entre, d'une part, leur concentration moyenne (transport macroscopique) et, d'autre part, leur efficacité de réaction (transport microscopique).

Pour une concentration moyenne donnée, *i.e.* en ne s'intéressant qu'à l'effet microscopique, la dissolution/précipitation est localement uniforme lorsque la réaction intrinsèque est limitante, puisque l'efficacité de la réaction tend vers 1 et devient donc indépendante de la géométrie. Par "localement", nous entendons un volume sur lequel les concentrations sont sensiblement proches de leur valeur moyenne. En effet, à plus grande échelle, le transport macroscopique peut chambouler les assertions présentées ici.

Lorsque le transport est limitant, les efficacités de réactions, liées au déséquilibre à la paroi, sont fonction de la forme et de la taille des éléments (pores ou gorges). A rayons égaux, et donc pour un même  $PeDa$ , l'efficacité de la sphère est plus grande que celle du cylindre (*cf.* FIG. 14), ce qui se traduit, sur un profil transverse, par un moment local à la paroi plus élevé (*cf.* FIG. 15). Nous remarquons sur cette dernière figure que la supériorité du profil de la sphère sur celui du cylindre s'explique par le fait que le point d'intersection de son profil avec la concentration moyenne, égale à 1,

est plus excentré, générant ainsi un gradient plus fort et donc un déséquilibre chimique plus élevé, d'après l'égalité (28) entre les flux diffusif et réactif à l'interface. L'excentricité de ce point découle de l'importance du poids relatif des couronnes extérieures de la sphère par rapport aux anneaux extérieurs du cylindre : leur surface est proportionnelle au carré du rayon pour les premiers et au rayon pour les seconds. Cela veut donc dire, qu'il y a une proportion plus grande de soluté proche de la paroi, ce qui explique, directement cette fois-ci, la meilleure efficacité de réaction observée dans la sphère.

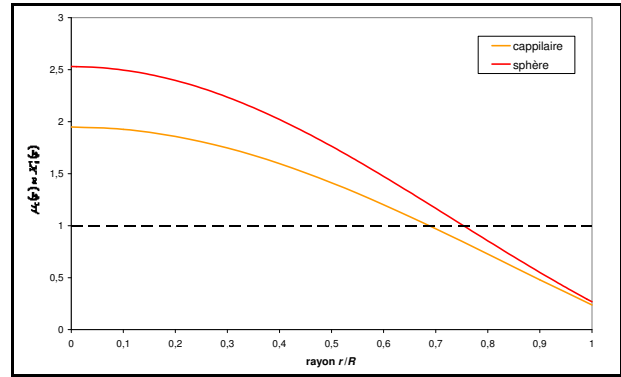


FIG. 15 Comparaison entre les profils de concentration de la sphère et du capillaire (profils adimensionnés tracés pour  $PeDa = 10$ ).

Toutefois, en prenant en compte le rapport d'aspect entre les rayons du pore et de sa restriction, nous remarquons que, lorsque la diffusion est limitante, la déformation est plus rapide dans le cylindre circulaire dès que le rapport d'aspect est supérieur à 1,14, si on suppose un déséquilibre chimique moyen uniforme<sup>35</sup> :

$$\frac{dR_p}{dt} \leq \frac{dR_c}{dt} \quad \text{si} \quad AR \geq \frac{2\pi^2}{3\beta_0^2} \approx 1,14 \quad (122)$$

Étant donné les particularités locales, il est dorénavant possible de définir, en fonction du nombre de  $PeDa$ , une condition sur le déséquilibre moyen, et donc sur le transport macroscopique, sous laquelle la déformation sera plus rapide dans la restriction :

$$\frac{dR_p}{dt} \leq \frac{dR_c}{dt} \quad \text{si} \quad \frac{C'_p}{C'_c} \leq \frac{\gamma'_c}{\gamma'_p} \quad \text{i.e. si} \quad \begin{cases} \frac{C'_p}{C'_c} \leq 1 & \text{quand } PeDa \ll 1 \\ \frac{C'_p}{C'_c} \leq AR \cdot \frac{3\beta_0^2}{2\pi^2} & \text{quand } PeDa \gg 1 \end{cases} \quad (123)$$

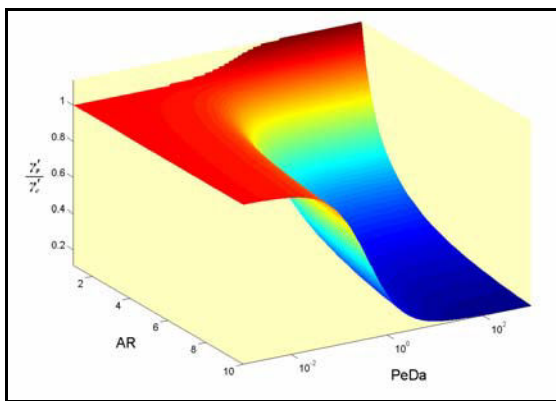


FIG. 16 Rapport entre l'efficacité de réaction du pore et de sa restriction

Pour aller plus loin que les cas extrêmes de l'équation (123), nous avons tracé le rapport entre l'efficacité du pore sphérique et de sa restriction cylindrique en fonction de  $AR$  et  $PeDa$ . Si  $PeDa$  est faible, les efficacités sont sensiblement égales. Pour une même concentration moyenne, les déséquilibres chimiques à la paroi seront identiques, ce qui engendra une déformation uniforme. En revanche, pour un  $PeDa$  élevé, la concentration à la paroi suit une loi inversement proportionnelle à  $AR$ , caractéristique d'un transfert de masse limitant.

Il faudrait donc à très fort  $PeDa$ , une concentration dans le pore environ  $AR$  fois plus grande que dans la restriction pour que la déformation y soit plus rapide. Tout dépendra donc de la compétition entre terme source et flux convecto-dispersif, que nous étudierons dans la partie suivante.



# Marche aléatoire

En dépit de l'intérêt théorique de la technique des moments, une solution analytique du problème aux valeurs propres n'est disponible, en pratique, que pour des géométries dont les périodicités réduisent le problème à une équation différentielle ordinaire (une seule variable). C'est le cas des plaques parallèles (Shapiro et Brenner, 1988 ; Bekri et *al.*, 1995), du cylindre circulaire (Sankarasubramanian et Gill, 1973 ; Shapiro et Brenner, 1986) et de la sphère par exemple. Pour des géométries plus complexes, telles que des capillaires à section elliptique ou triangulaire, nous proposons de directement déterminer les coefficients macroscopiques en calculant numériquement les moments spatiaux déduits de la propagation d'un nuage de particules suffisamment dense pour être statistiquement représentatif. Nous étudierons alors l'influence de la section droite sur les paramètres macroscopiques de l'équation de transport. Nous savons, en effet, que la prise en compte des angulosités est nécessaire pour correctement modéliser les écoulements polyphasiques (Laroche, 1998). En sera-t-il de même avec le transport réactif ?

Le déplacement des particules est effectué à l'aide la méthode de la marche aléatoire. De manière classique, nous supposons que les particules sont ponctuelles (écoulement non perturbé) et indépendantes les unes des autres (pas d'interactions). Ainsi, le mouvement des particules ne dépendra que de la position présente : il s'agit d'un processus Markovien, aussi qualifié de "sans mémoire". Leur incrémentation  $\delta_i$  au cours du pas de temps  $\delta t$  est divisée en une partie convective, déterministe, et une partie diffusive, stochastique. Pour la première, nous avons uniquement besoin de connaître le champ de vitesse. Il sera déterminé analytiquement pour les cylindres elliptiques et triangulaires (équilatéraux). La seconde contribution est un vecteur isotrope dont la norme constante est égale au carré du déplacement quadratique moyen  $\delta$  dû à la diffusion. De cette manière, le processus stochastique est déjà moyenné : on ne procède pas en définissant un libre parcours aléatoire. Puisque la distance moyenne parcourue est proportionnelle à la racine carrée du temps, nous avons :

$$\delta_i = \mathbf{v}_i \cdot \delta t + \delta \quad \text{avec} \quad \delta = \sqrt{\|\delta\|^2} = \sqrt{k \cdot 2D \delta t} \quad (124)$$

où  $k$  est le nombre de dimensions spatiales, égal à 3, par la suite.

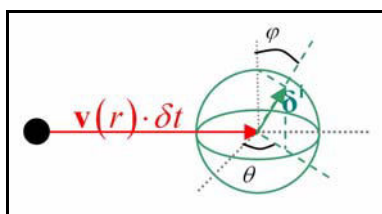


FIG. 17 Schématisation du déplacement

En pratique, l'orientation du vecteur  $\delta$  est choisie aléatoirement en définissant deux angles  $\theta$  et  $\varphi$ , compris entre  $[0 ; 2\pi]$  pour l'azimut  $\theta$  et  $[0 ; \pi]$  pour la distance angulaire zénithale  $\varphi$ .

A ce module de déplacement est ajouté un autre traitant des réactions surfaciques. Nous déterminons le nombre de particules consommées en confrontant le flux réactif intrinsèque et le flux de particules heurtant la paroi par diffusion.

# 1 Développement

## 1.1 Détermination du pas de temps

Le déplacement des particules est calculé à l'aide d'un schéma explicite, *i.e.* en fonction de la vitesse de la particule au temps  $t$ . Par ailleurs, le flux réactionnel sera déduit de la concentration à la paroi à cet instant. Par conséquent, la précision du transport réactif est liée à la longueur du pas de temps. Celui-ci est déterminé de sorte que le déplacement maximal reste raisonnablement petit. En pratique, aucune particule ne pourra se déplacer sur une distance supérieure à la longueur  $\delta_{div}$  d'une division, qui est une fraction de la longueur caractéristique. Comme la condition la plus contraignante est celle supportée par la particule la plus rapide,  $\delta t$  doit vérifier l'équation suivante (Bekri et *al.*, 1995)

$$\delta_{div} = v_{\max} \cdot \delta t + \sqrt{6D \cdot \delta t} \quad (125)$$

dont la solution est<sup>36</sup>

$$\delta t = \frac{\delta t_c^2}{2\delta t_d} \left( 1 + \frac{2\delta t_d}{\delta t_c} - \sqrt{1 + \frac{4\delta t_d}{\delta t_c}} \right) \quad \text{avec} \quad \delta t_d = \frac{\delta_{div}^2}{6D} \quad \text{et} \quad \delta t_c = \frac{\delta_{div}}{v_{\max}}. \quad (126)$$

$\delta t_c$  et  $\delta t_d$  sont le temps nécessaire pour traverser une division entière par convection ou diffusion pure, respectivement. A faible  $Pe$ , *i.e.* quand  $\delta t_d \ll \delta t_c$ , un développement limité en 0 au second ordre nous permet bien de retrouver que le pas de temps tend vers  $\delta t_d$ , tandis qu'à fort  $Pe$ , un rapide développement asymptotique en l'infini montre que dans ce cas  $\delta t$  vaut  $\delta t_c$ .

## 1.2 Flux réactif intrinsèque

A la paroi, pour une cellule de surface  $S^i$ , le flux réactif intrinsèque  $\Phi_r$ , *i.e.* le flux théorique de réaction si le transport n'intervenait pas, peut être écrit à l'aide de la concentration moyenne à l'interface roche-fluide  $c_{sp}^i$  car la vitesse intrinsèque de réaction  $\kappa$  est supposée homogène. Puisque la valeur de la concentration d'équilibre n'influe pas sur les paramètres macroscopiques, nous la fixons pour simplifier à 0.

$$\Phi_r^i = \int_{S^i} \kappa c_{sp} ds = \kappa \cdot S^i c_{sp}^i \quad \text{où} \quad c_{sp}^i = \frac{1}{S^i} \int_{S^i} c_{sp} ds \quad (127)$$

La concentration moyenne à l'interface est estimée à l'aide du nombre de particules comprises dans la cellule  $i$ . Celle-ci doit être suffisamment petite pour que la concentration moyenne soit représentative de la concentration en chaque point, mais aussi suffisamment grande pour englober un nombre significatif de particules. Par ailleurs, il paraît judicieux de considérer dans cette cellule uniquement les particules qui peuvent potentiellement frapper la paroi au cours du laps de temps  $\delta t$ . Ces particules sont dans une couche d'épaisseur  $\delta$  le long de la paroi. Ainsi, nous appellerons  $n_{0\delta}$  le nombre de particules présentes dans cette couche à l'instant  $t$ . En approximant la concentration avec sa valeur à la paroi (d'où l'importance de judicieusement déterminer  $\delta$  donc  $\delta_{div}$  *via*  $\delta t$ ):

$$n_{0\delta}^i = \int_0^\delta \int_{S^i} c dr ds \approx \delta \cdot S^i \cdot c_{sp}^i \quad (128)$$

Par conséquent, en supposant le flux réactif intrinsèque (127) constant sur  $\delta t$  (approximation linéaire), le nombre de particules  $N_r$  qui réagiraient pendant  $\delta t$ , sous la condition d'avoir un flux diffusif vers la paroi suffisant, est égal, d'après les relations (23) et (124), à<sup>37</sup> :

$$N_r^i = \frac{PeDa}{6} \cdot \frac{\delta}{l} \cdot n_{0\delta}^i \quad (129)$$

Cette relation est valide quelle que soit la géométrie. Toutefois, dans les angles, la couche peut avoir une épaisseur inférieure à  $\delta$  à cause de la présence d'une seconde interface roche/fluide. Dans ce cas, nous devrions utiliser une épaisseur moyenne à la place de  $\delta$  dans l'expression précédente.

Il suffit donc de déterminer  $n_{0\delta}$  pour connaître le nombre maximal de particules consommées. Néanmoins, si ce calcul est trivial pour les géométries où le transport transverse est décrit par une seule variable (hauteur pour les plaques parallèles, et rayon pour le cylindre circulaire), ceci est plus délicat pour les sections bidimensionnelles elliptiques ou triangulaires par exemple. Il faut en effet être à même de caractériser analytiquement cette couche pour savoir si une particule s'y trouve ou non.

### 1.3 Conditions à la paroi

Une particule qui heurte la paroi entre  $t$  et  $t+\delta t$  est soit consommée, soit réfléchiée. Ce choix n'est pas effectué de manière stochastique. Cela aurait été une perte de temps d'évaluer la probabilité de consommation à partir de la constante intrinsèque  $\kappa$  alors que nous connaissons déjà le flux intrinsèque  $\Phi_r$ . C'est pourquoi nous décidons de faire réagir toutes les particules qui atteignent l'interface tant que leur nombre, noté  $N_d$ , reste inférieur à  $N_r$ . Après quoi, elles sont réfléchies selon les lois du choc élastique (conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système), ce qui signifie en pratique qu'elles conservent le même angle incident.

Une telle approche soulève deux problèmes. Premièrement, il est impératif que les particules initiales soient distribuées aléatoirement afin que la consommation par ordre d'arrivée numérique (contraint par l'algorithme) ne se traduise pas par une disparition dans une zone préférentielle. Deuxièmement, la comparaison entre  $N_d$  et  $N_r$  conduit implicitement à tronquer ce dernier. Ceci devient problématique quand la réaction est lente devant la diffusion ( $PeDa \ll 1$ ). En effet, dans ce cas, moins d'une particule réagit par pas de temps. Or, en raison de la troncature, cela reviendrait à étudier le transport classique. Pour remédier à cela, la différence entre  $N_r$  et sa partie entière est cumulée et ajoutée, au début de chaque itération, au nombre calculé à l'aide de la formule (129).

Finalement, les approches stochastique et déterministe doivent coïncider, mais, avec la méthode choisie, le mécanisme réactif est déjà moyenné.

### 1.4 Calcul des coefficients macroscopiques

Les trois premiers moments spatiaux sont calculés à l'aide des coordonnées de chaque particule. Puis, nous traçons le logarithme de la quantité totale  $Q$  (37), la position du centre de masse  $\mathbf{R}$  (38) et l'étalement  $\sigma$  (39) au cours du temps. Ces grandeurs possèdent des asymptotes rectilignes dont les pentes sont égales aux trois coefficients macroscopiques (44) recherchés. Cette détermination *a posteriori* par une régression linéaire est plus fiable qu'une dérivation terme à terme au cours du temps car les perturbations s'annihilent en moyenne (*cf.* FIG. 18). Nous soulignons que le régime asymptotique n'est, rigoureusement parlant, jamais atteint mais la valeur du coefficient directeur variera de plus en plus lentement. Il est apparu que l'annulation de la dispersion transverse, ou autrement dit la stabilisation de la composante  $M_{2yy}$ , était un bon critère pour détecter aisément la fin du transitoire (*cf.* FIG. 18). Cette annulation témoigne du complet établissement du profil asymptotique du moment local  $\mu_0$ .

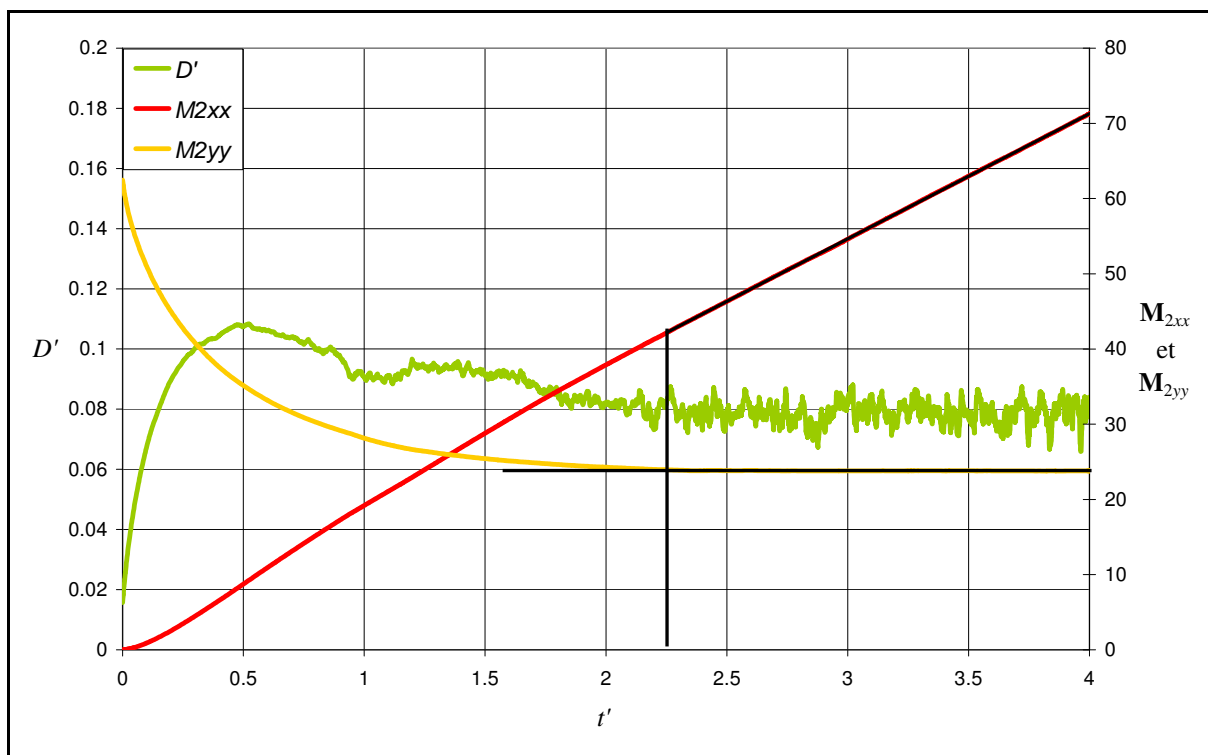


FIG. 18 Illustration de la méthode de calcul par régression linéaire pour le coefficient  $D'$  pour une ellipse 0,2 –  $PeDa=10$  –  $Pe=20$

## 1.5 Remarques générales

La marche aléatoire est une méthode robuste puisqu'elle repose sur une physique basique bien connue et qu'elle n'est contrainte que par un faible nombre d'hypothèses. Elle peut être aisément appliquée à des géométries pour lesquelles la théorie des moments ne possède pas de solutions analytiques. Toutefois son principal inconvénient est inhérent au grand nombre de particules nécessaire à sa précision, et donc au temps numérique exigé.

A ce sujet, comme la quantité de soluté n'est pas conservée, l'incertitude augmente au cours de la simulation. Aussi, pour assurer un nombre de particules suffisant lors du régime asymptotique, nous pouvons soit débiter avec un nuage très dense, soit réinjecter les particules consommées sans perturber le profil de concentration. La seconde méthode sera choisie car elle a un coût numérique plus faible durant le transitoire qui ne nous intéresse point. En pratique, nous dupliquons les particules quand la majorité a déjà disparu. Cette opération est similaire à la renormalisation mathématique (70) de la théorie des moments. Nous faisons remarquer, par ailleurs, que cette renormalisation nous permet de nous affranchir de la condition initiale, qui persisterait sinon jusqu'à la fin dans le cas du régime libre (*cf.* (9)).

## 2 Applications

### 2.1 Capillaire triangulaire

Nous étudions le triangle équilatéral que nous caractériserons par son rayon inscrit  $R$ , égal au tiers de la hauteur et à  $1/(2\sqrt{3})$  du côté. La pertinence de ce choix repose sur l'intuition que le transfert

de masse à l'échelle locale possède une longueur caractéristique proche du rayon inscrit. Dans ces conditions, le périmètre  $p$ , l'aire  $A$  et la surface spécifique  $\sigma$  adimensionnée par  $R$  valent :

$$p = 6\sqrt{3} \cdot R \quad A = 3\sqrt{3} \cdot R^2 \quad \sigma' = \sigma R = 2 \quad (130)$$

### 2.1.1 Vitesse et dispersion classiques

Le champ de vitesse est fonction de la distance aux parois. Ces distances sont mesurées par les longueurs perpendiculaires aux côtés passant par le point considéré, nommées  $h_1$ ,  $h_2$  et  $h_3$ , que nous adimensionnerons par  $R$ . La vitesse est exprimée en fonction de la vitesse moyenne  $v_x$  (Landau et Lifshitz, 1987) :

$$v = \frac{20}{9} v_x \cdot (h'_1 h'_2 h'_3) \quad (131)$$

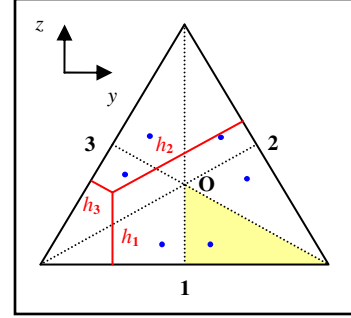


FIG. 19 Distances à la paroi dans un triangle équilatéral

En prenant le centre du triangle pour l'origine des coordonnées, les distances  $h'$  entre le point ( $y'$ ;  $z'$ ) et les côtés, valent<sup>38</sup> :

$$h'_1 = z' + 1 \quad h'_2 = -\frac{1}{2} \left( z' - (-\sqrt{3}y' + 2) \right) \quad h'_3 = -\frac{1}{2} \left( z' - (\sqrt{3}y' + 2) \right) \quad (132)$$

Lorsqu'une des distances est négative, le point est en dehors du triangle.

En ce qui concerne la dispersion de Taylor-Aris, nous n'avons pas trouvé de référence sur son expression dans un triangle équilatéral. Les simulations sans réaction ont confirmé l'évolution en  $Pe^2$  :

$$D_{TA} = D(1 + \psi Pe^2) \quad (133)$$

Le préfacteur  $\psi$  dépend de la définition du  $Pe$ , en particulier du choix de la longueur caractéristique. Il vaut environ  $6,5 \cdot 10^{-2}$  si on choisit le rayon inscrit. Cependant, pour comparer avec d'autres géométries, en particulier le cylindre, il est plus pertinent d'avoir des sections transverses de même aire. Dans ce cas, *i.e.* en prenant le rayon équivalent du triangle, le préfacteur  $\psi$  vaut environ  $3,9 \cdot 10^{-2}$ . Cette valeur est supérieure au  $1/48$  du cylindre. Nous pouvons donc en déduire que la dispersion dans un capillaire triangulaire est plus grande que dans le circulaire. Ceci peut s'expliquer par la présence d'angles qui élargit la gamme de vitesses disponible, et donc la dispersion, en contraignant le fluide à aller plus vite au centre pour un même débit. En effet, au centre la vitesse maximale est  $20/9$  ( $\approx 2,2$ ) fois plus grande que la vitesse moyenne, contre seulement un rapport 2 pour le cylindre.

### 2.1.2 Détermination de $n_{0\delta}$

La particule est dans la couche limite distante au maximum d'une longueur  $\delta$  de la paroi, lorsqu'au moins une de ces hauteurs  $h'$  est inférieure à  $\delta$ . Cette couche est ensuite divisée en cellules, généralement rectangulaires, sauf dans les angles où elles sont triangulaires. Pour augmenter le nombre de particules au sein d'une cellule, et ainsi évaluer au mieux la concentration à l'interface, nous décidons de profiter au mieux des symétries du problème.

Étant donné les axes de symétrie (confondus avec les médiatrices), seront considérés comme identiques les points pour lesquels leurs triplets de hauteurs sont égaux à une permutation près. Il

s'agit, par exemple des six points bleus représentés sur FIG. 19. Remarquons que ce chiffre n'est autre que le nombre de permutations pour 3 éléments distincts. Aussi les particules auront leur combinaison de hauteurs triée par ordre croissant, de sorte qu'ensuite  $h_1 \leq h_2 \leq h_3$ . Ceci revient à calculer les concentrations sur un sixième du triangle équilatéral. Ce triangle rectangle est figuré en jaune sur la figure FIG. 19.

### 2.1.3 Réflexion des particules

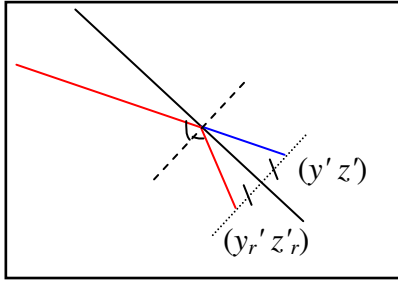


FIG. 20 Schématisation d'une réflexion

Le déplacement diffusif s'effectue sans tenir compte des limites. C'est seulement dans un second temps, en examinant les nouvelles positions des particules, que nous effectuons le choc élastique si une hauteur  $h$  est négative et si la particule n'est pas consommée. Concrètement, nous réalisons une réflexion miroir. Pour cela, nous déterminons la perpendiculaire à la paroi passant par la particule puis nous calculons la position de la particule réfléchie de coordonnées  $(y'_R ; z'_R)$  de sorte que les distances à la paroi avant et après réflexion soient égales.

En fonction des hauteurs préalablement déterminées (cf. (132)), ces nouvelles coordonnées sont données par les expressions suivantes<sup>39</sup> :

$$\text{si } h'_1 < 0 \begin{cases} y'_R = y' \\ z'_R = z' - 2h_1 \end{cases} \text{ ou si } h'_2 < 0 \begin{cases} y'_R = y' + \sqrt{3}h'_2 \\ z'_R = z' + h'_2 \end{cases} \text{ ou si } h'_3 < 0 \begin{cases} y'_R = y' - \sqrt{3}h'_3 \\ z'_R = z' + h'_3 \end{cases} \quad (134)$$

Dans les angles, il se peut que la nouvelle position se trouve encore en dehors de la géométrie. Dans ce cas nous répétons les réflexions tant qu'une hauteur reste négative. Pour finir nous faisons remarquer que nous ne nous sommes pas intéressés à la coordonnées  $x'$  car celle-ci est conservée lors de la réflexion, étant donné que la paroi est parallèle à cet axe.

## 2.2 Capillaire elliptique

L'ellipse sera caractérisée par le rapport  $\tau$  entre le petit et grand axe, notés  $b$  et  $a$  respectivement. Pour notre étude, il est plus pratique d'utiliser ce rapport que son paramètre équivalent : l'excentricité. En normalisant les longueurs par le rayon inscrit, correspondant à la dimension du petit axe, le contour extérieur de l'ellipse est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1 \Leftrightarrow (\tau y')^2 + z'^2 = 1 \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{b}{a} \leq 1 \quad (135)$$

Nous aurons aussi besoin d'exprimer sa surface spécifique. Alors que l'aire de l'ellipse peut être déterminée facilement, son périmètre n'est donné que par une série infinie de termes, qui peut cependant être approximée par la formule de Ramanujan, bien que son erreur croisse quand  $\tau$  tend vers 0.

$$A = \pi ab \quad \text{et} \quad p \approx \pi a \left[ 3(1 + \tau) - \sqrt{(3 + \tau)(3\tau + 1)} \right] \quad \text{puis} \quad \sigma = \frac{p}{A} \quad (136)$$

### 2.2.1 Vitesse et dispersion classiques

L'ellipse n'étant qu'un cercle déformé, il est possible, en normalisant les abscisses et les ordonnées par la longueur de leur axe respectif, de se ramener à l'étude d'un écoulement dans un

cylindre. C'est pourquoi le champ de vitesse (Landau et Lifshitz, 1987 ; Mortensen et *al.*, 2005) aura une forme similaire (*cf.* (137)). Nous soulignons néanmoins que, contrairement à l'écoulement, il n'existe pas de solution analytique pour le transport. Cette difficulté provient de la diffusion qui est isotrope, à la différence de la géométrie. C'est pourquoi le problème aux valeurs propres ne peut pas être réduit à une équation monodimensionnelle et qu'une approche numérique est nécessaire.

$$v(y', z') = 2v_x \cdot \left(1 - (\tau y')^2 - z'^2\right) \quad (137)$$

Par ailleurs le préfacteur  $\psi$  de la dispersion de Taylor-Aris (*cf.* (133)) vaut (Aris, 1956) :

$$\psi = \frac{1}{48} \cdot \frac{5}{12} \cdot \frac{1 + 14/5 \tau^2 + \tau^4}{1 + \tau^2} \quad \text{si} \quad Pe = \frac{v_x a}{D} \quad (138)$$

Ainsi la dispersion de Taylor-Aris dépend principalement du grand axe  $a$ , puisque  $b$ , *via*  $\tau$ , n'intervient qu'au second ordre dans la formule de  $\psi$ . C'est pourquoi, dans les systèmes microfluidiques qui ont généralement une largeur  $a$  beaucoup plus grande que la hauteur  $b$ , la dispersion n'est supposée dépendre que de  $a$  (Adjari et *al.*, 2006). Si on raisonne en surface équivalente et que l'on prend le rayon équivalent -égal à la racine du produit des deux axes- comme longueur caractéristique, il suffirait de diviser le facteur  $\psi$  par  $\tau^2$ . Nous voyons alors, que plus l'ellipse est aplatie, plus la dispersion est grande.

## 2.2.2 Détermination de $n_{0\delta}$ et des concentrations

Empiriquement il est apparu que, pour une distance  $\delta$  suffisamment petite devant le périégée de l'ellipse, la couche distante de  $\delta$  de la paroi pouvait être à son tour modélisée par une ellipse dont le rapport sera noté  $\tau_\delta$ . Ainsi, une particule est dans cette couche limite dès que la grandeur  $h'$  (normalisée par le rayon inscrit  $b$ ) ci-dessous<sup>40</sup> est inférieure à  $\delta'$ .

$$h' = 1 - \sqrt{(\tau_\delta y')^2 - z'^2} \quad \text{avec} \quad \tau_\delta = \frac{1 - \delta}{1/\tau - \delta} \quad (139)$$

L'ellipse est ensuite divisée en cellules d'angles égaux. En fait, en raison des symétries, comme pour le triangle, nous raisonnerons dans un quart d'ellipse uniquement, même si les particules peuvent se déplacer à travers toute la section. La particule appartiendra à la portion  $I_i$  de l'ellipse si son arctangente est comprise entre les angles  $\theta_i$  et  $\theta_{i+1}$ .

Pour calculer les moments locaux d'ordre 0, nous aurons besoin de connaître l'aire  $I_{i,j}$  de cette portion d'ellipse de rayon équivalent  $R_j$ . Il suffit pour cela d'intégrer l'équation polaire<sup>41</sup> entre les angles limites.

$$I_{ij} = \frac{R_j^2}{2} \cdot \left[ \arctan\left(\frac{\tan \theta_{i+1}}{\tau}\right) - \arctan\left(\frac{\tan \theta_i}{\tau}\right) \right] \quad (140)$$

Bien entendu cette équation se simplifie dans le cas du cercle ( $\tau = 1$ ). Pour obtenir l'aire de la cellule  $ij$ , comprise entre  $\theta_i$  et  $\theta_{i+1}$  et  $R_j$  et  $R_{j+1}$ , nous ôterons  $I_{i,j}$  à  $I_{i,j+1}$ .

## 2.2.3 Réflexion des particules

La première tâche consiste à déterminer la tangente à la paroi au point d'impact  $M$ . La réflexion sera construite à partir de cette droite. Pour déterminer l'intersection  $M$ , nous cherchons les

coordonnées qui vérifient à la fois l'appartenance à l'ellipse et à la droite passant par les positions initiale  $I$  et finale  $F$ <sup>42</sup>.

$$\begin{cases} y'_M = -p \pm \sqrt{\Delta} \\ z'_M = g \cdot (y'_M - y'_I) + z'_I \end{cases} \quad \text{avec} \quad g = \frac{z'_F - z'_I}{y'_F - y'_I} \quad \text{et} \quad \Delta = p^2 - q$$

$$\text{où} \quad p = \frac{z'_I g - y'_I g^2}{\tau^2 + g^2} \quad \text{et} \quad q = \frac{(z'_I{}^2 - 1) - 2z'_I y'_I g + y'_I{}^2 g^2}{\tau^2 + g^2}$$
(141)

Il existe généralement deux points d'intersection car la droite intercepte, en principe, deux fois le contour. La sélection du signe de la racine est effectuée *a posteriori* en vérifiant que  $M$  appartient au segment  $[IF]$ . Il faut pour cela que le ratio  $(y_M - y_I)/(y_F - y_I)$  soit compris entre 0 et 1.

Puis, connaissant la normale  $\mathbf{n}$  à la tangente (normalisée pour plus de commodité), nous calculons la distance entre la particule et cette droite pour déterminer enfin la position de la particule réfléchie  $R$  à partir de la position  $F$ .

$$\mathbf{n} = \left( \frac{\tau y'_M}{\sqrt{(\tau y'_M)^2 + (\tau^{-1} z'_M)^2}}; \frac{\tau^{-1} z'_M}{\sqrt{(\tau y'_M)^2 + (\tau^{-1} z'_M)^2}} \right) \quad \text{donc} \quad d = n_y \cdot (y'_M - y'_F) + n_z \cdot (z'_M - z'_F)$$

$$\text{et} \quad \mathbf{FR} = -2d \mathbf{n}$$
(142)

### 2.3 Initialisation

D'après la figure FIG. 12, pour des profils initial et asymptotique fortement dissemblables, la durée du transitoire est plus longue si les  $PeDa$  sont faibles. Aussi, dans le but de minimiser ce temps, nous choisissons d'initialiser la marche aléatoire par un champ de concentration uniforme sur la section d'origine. Il ne suffit pas, pour cela, de tirer aléatoirement les coordonnées parmi les valeurs autorisées, puisque la surface doit être considérée. Pour le cercle, par exemple, comme la surface des couronnes croît en  $r^2$ , la probabilité d'avoir une particule à la position  $r$  est décrite par la loi suivante<sup>43</sup>:

$$r = R \cdot \sqrt{F_{uni}}$$
(143)

où la fonction de distribution  $F_{uni}$ , associée, à un nombre compris entre 0 et 1, un nombre aléatoire dans ce même segment avec une densité de probabilité uniforme. Les coordonnées cartésiennes seront ensuite choisies aléatoirement entre  $-R$  et  $R$ , puis la norme du vecteur renormalisée afin de correspondre au rayon obtenu.

Pour le triangle équilatéral, nous nous intéressons à la partie droite du triangle pour laquelle  $y'$  varie entre 0 et  $\sqrt{3}$ . Par symétrie, il est simple ensuite d'initialiser la moitié restante. Puisque le côté 2 a un coefficient directeur égal à  $-\sqrt{3}$ , les coordonnées  $y'$  et  $z'$  doivent vérifier<sup>44</sup> :

$$y' = \sqrt{3} \cdot (1 - \sqrt{1 - F_{uni}}) \quad \text{et} \quad z' = (-\sqrt{3}y' + 1) \cdot F_{uni} - 1$$
(144)

Enfin, pour l'ellipse, l'initialisation sera effectuée sur le quart supérieur puis généralisée sur l'ensemble de la section. Il s'est avéré plus simple de déterminer d'abord les coordonnées polaires puis de transposer ces valeurs dans la base cartésienne<sup>45</sup>.

$$\begin{cases} r' = \sqrt{F_{uni}} \\ \theta = \arctan\left(\tau \cdot \tan\left(\frac{\pi}{2} F_{uni}\right)\right) \end{cases} \quad \text{puis} \quad \begin{cases} y' = \frac{r'}{\sqrt{\tau^2 + \tan^2 \theta}} \\ z' = y' \cdot \tan \theta \end{cases}$$
(145)



### 3 Résultats

#### 3.1 Expressions génériques des coefficients de transport

Dans le but de faciliter l'implémentation des spécificités du transport réactif dans le modèle du réseau de pores, les coefficients de proportionnalité  $\gamma'$ ,  $\nu'$  et  $D'$  sont exprimés à l'aide de fonctions analytiques dont la formulation générique est la suivante :

$$g(PeDa) = 1 + \frac{a}{\left(1 + \frac{b}{(PeDa)^\alpha}\right)^\beta} \quad \text{où} \quad g = \gamma' \text{ ou } \nu' \text{ ou } D' \quad (146)$$

Cette expression a été inspirée de la sigmoïde au vu de la courbe en "S" des coefficients tracés en coordonnées semi-logarithmiques. Dans le Tableau 2, nous présentons les paramètres de la fonction  $g$  pour trois géométries : le capillaire à base circulaire, à base triangulaire équilatérale, et à base elliptique dont le ratio entre le petit et grand axe vaut 0,5. A ces éléments, nous ajoutons l'efficacité de réaction de la sphère. Les expressions de la sphère et du cylindre sont déduites des courbes semi-analytiques de la théorie des moments. Celles du cylindre ont été comparées avec les relations fournies par la marche aléatoire.

Tableau 2 *Expressions analytiques des paramètres du transport réactif pour des capillaires de différentes sections*

		$a$	$b$	$\alpha$	$\beta$
<i>sphère</i>	$\gamma'$	-1,00	3,37	1,03	1,17
	$\nu'$	-1,00	2,92	1,02	1,13
<i>cercle</i>	$\nu'$	0,56	3,67	1,22	0,88
	$D'$	-0,76	1,64	1,26	2,98
	$\gamma'$	-1,00	3,14	1,02	0,81
<i>triangle équilatéral</i>	$\nu'$	0,74	2,59	1,19	0,78
	$D'$	-0,85	3,48	1,40	0,66
	$\gamma'$	-1,00	3,92	1,05	0,78
<i>ellipse 0,5</i>	$\nu'$	0,58	5,06	1,47	0,61
	$D'$	-0,80	5,63	1,64	0,78
	$\gamma'$	-1,00	3,92	1,05	0,78

Le paramètre  $a$  décrit le comportement du coefficient de proportionnalité aux  $PeDa$  élevés, *i.e.* quand le transport diffusif vers la paroi est limitant au regard de la cinétique intrinsèque de la réaction. Le premier terme de la somme (146) reflète, quant à lui, le comportement aux  $PeDa$  faibles, *i.e.* quand la réaction de surface limite la cinétique. Comme nous tendons dans ce cas vers les conditions du transport classique, ce terme est égal à 1.

$$a = \lim_{PeDa \rightarrow \infty} g - 1 \quad (147)$$

Le paramètre  $b$  est associé au nombre de Péclet-Damköhler critique  $PeDa_c$  qui sépare les deux comportements préalablement évoqués. La rapidité de transition entre ces deux régimes est contrôlée par les exposants  $\alpha$  et  $\beta$ . Le premier contrôle la pente au voisinage de  $PeDa_c$  tandis que le second gouverne la courbure. Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $b$  sont déterminés afin de minimiser l'erreur relative

maximale moyennant contrainte sur l'erreur absolue. Cette contrainte a été ajoutée pour éviter de défavoriser une partie de la courbe au profit de l'autre quand les valeurs de cette dernière tendent vers 0 (surpondération de cette gamme de valeur). La contrainte a été déterminée comme une fraction de l'amplitude maximale de la courbe à approximer ( $1/100^e$  pour les courbes présentées ci-après). Pour un jeu d'exposants  $\alpha$  et  $\beta$ , une première estimation raisonnable du Péclet-Damköhler critique est l'abscisse  $PeDa_i$  du point d'inflexion :

$$b = \left( \left( \frac{a}{g(PeDa_i) - 1} \right)^{\frac{1}{\beta}} - 1 \right) \cdot (PeDa_i)^\alpha \quad (148)$$

Nous explorons ensuite les valeurs voisines en échantillonnant à intervalle régulier (pas de 0,01), puis sélectionnons la meilleure courbe au regard du critère précédemment évoqué. Pour les courbes du Tableau 2, nous pouvons certifier une erreur maximale absolue et relative inférieure à 0,01 et 5% respectivement. Toutefois, pour la plupart des régimes, l'approximation est encore meilleure puisqu'en moyenne l'erreur commise est inférieure à 1%.

## 3.2 Influence de la section droite

Nous avons tracé sur la figure FIG. 22 les paramètres macroscopiques de différentes géométries obtenus par marche aléatoire. Pour deux d'entre elles, le cylindre et les plaques parallèles, les valeurs numériques ont pu être confrontées avec les courbes semi-analytiques de la théorie des moments. Nous constatons alors une bonne adéquation entre les deux méthodes, garante de la qualité des résultats pour les éléments plus complexes.

### 3.2.1 Coefficient réactif apparent

Nous constatons que la surface spécifique est bien le paramètre clef qui gouverne la cinétique apparente lorsque la réaction est limitante, comme expliqué lors de l'analyse dimensionnelle (cf. (17)). C'est pourquoi, si nous traçons  $\gamma^*$ , adimensionné par le temps caractéristique de diffusion, autrement dit  $\omega_0^2$ , en fonction de  $\sigma'PeDa$ , les courbes sont confondues quelle que soit la forme de l'élément. En effet, lorsque  $PeDa$  est très inférieur à l'unité, seule importe la surface disponible pour la réaction. Cela signifie donc que  $\sigma$  doit être évalué précisément et que nous ne pouvons nous contenter de l'approximer à l'aide de la surface et du volume des éléments conceptuels du PNM. En outre, nous savons qu'en réalité toute la surface du pore ne participe pas à la réaction car la précipitation a lieu préférentiellement aux endroits où l'énergie requise à la croissance du cristal est minimale. Aussi, la surface spécifique sera ultérieurement calibrée à l'aide de la surface spécifique réactive, déduite d'une expérience en laboratoire à l'échelle de la carotte. Puis celle de chaque élément sera déterminée en supposant une variation inversement proportionnelle au rayon, loi classique pour les géométries basiques telles que la sphère ou le capillaire.

En revanche, lorsque le transport devient limitant, l'influence de la morphologie est nettement perceptible sur le coefficient réactif apparent adimensionné ( $\omega_0^2$ ), qui peut varier du simple au double entre les plaques parallèles et le cylindre. Il existe des similitudes entre les plaques parallèles et les ellipses aplaties ( $\tau=0,2$ ) puisque le soluté est majoritairement au centre une fois le régime asymptotique atteint et que, dès lors, il a une forte probabilité de réagir avant d'atteindre les parties concaves de l'ellipse. Celle-ci est donc semblable aux plaques parallèles d'un point de vue transport et leurs coefficients réactifs apparents auront quasiment la même valeur à fort  $PeDa$ . Maintenant, le

coefficient réactif apparent du triangle ou du cercle sera plus important que celui des ellipses 0,5 ou 0,2 car la surface spécifique disponible par rapport au rayon inscrit ( $\sigma R$ ) est plus grande (2 contre respectivement 1,54 et 1,34 d'après l'expression (136)). Cela signifie, que pour un même temps de transfert, une plus grande portion de soluté est à même de réagir. Bien entendu le critère  $\sigma R$  ne permet qu'une comparaison succincte et qualitative des géométries au regard de leur cinétique apparente.

### 3.2.2 Vitesse et dispersion

Contrairement au coefficient réactif, qui est en premier lieu une notion cinétique, la vitesse et la dispersion sont avant tout des propriétés du transport. Elles sont contraintes par la totalité du champ de concentration et non plus par sa valeur à la paroi uniquement. Aussi, quel que soit le régime réactionnel, la surface spécifique joue un rôle moins significatif que la morphologie qui impose, *via* le transfert, la forme du champ sur une section transverse. Au contraire, le champ de vitesse apparaît comme un paramètre crucial. Pour le coefficient  $v'$ , nous constatons, en effet, que toutes les ellipses, dont l'expression de la vitesse est identique (*cf.* (137)), présentent une évolution similaire et nous n'observons plus le parallèle entre l'ellipse aplatie et les plaques.

L'augmentation est néanmoins plus prononcée lorsque  $\tau$  est faible, parce que le soluté est alors plus concentré dans la zone centrale à forte vitesse. En effet, nous remarquons sur la figure FIG. 23 que, pour une diffusion limitante, les lignes d'isoconcentration sont de moins en moins excentriques lorsque la concentration croît, tandis que les isovitesses sont, d'après l'équation (137), une même ellipse réduite homothétiquement. Puisque la réduction d'excentricité est plus prononcée quand  $\tau$  est faible, l'augmentation de vitesse causée par les réactions surfaciques  $y$  est plus significative. Pour étayer cette explication, nous avons mesuré l'excentricité, ou plutôt le rapport  $\tau$ , de l'isoconcentration dont la valeur est égale à la concentration moyenne. Bien entendu  $\tau$  reste égale à 1 pour le cercle qui peut être réduit à un problème monodimensionnel. En revanche, nous constatons une augmentation de 20% (donc une réduction d'excentricité) pour l'ellipse 0,5 pour laquelle l'isoconcentration étudiée présente un rapport  $\tau$  égal à 0,78. Cette augmentation atteint même 65% pour l'ellipse 0,2.

L'accroissement de vitesse moyenne dû aux réactions surfaciques est encore supérieur pour le triangle équilatéral. En effet, un temps de réaction semblable à celui de diffusion ( $PeDa = 1$ ) suffit déjà pour retirer le soluté des angulosités (*cf.* FIG. 23) où l'écoulement est lent (*cf.* FIG. 21). Par conséquent, puisqu'une particule disparaît rapidement dans les zones où les interfaces réactives sont proches, la vitesse moyenne du soluté augmente plus dans les géométries avec des angles aigus ou des parties à forte concavité. Ainsi, nous pouvons constater cet ordre ascendant : plaques parallèles, cercle, ellipse, triangle...

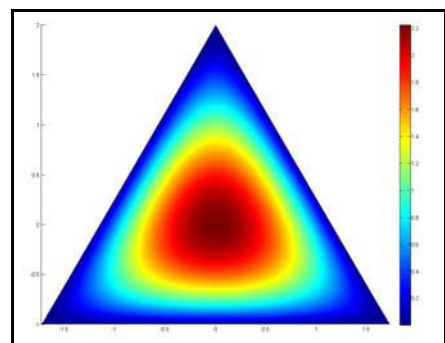


FIG. 21 *Champ de vitesse dans un capillaire triangulaire*

La réduction de dispersion  $D'$  est, quant à elle, plus marquée dans les ellipses excentriques (*cf.* FIG. 22). En effet, le soluté ne balaye plus toute la largeur  $a$  de l'ellipse mais seulement une fraction de celle-ci. Or, la réduction d'excentricité est plus prononcée quand  $\tau$  est faible et la dispersion est avant tout fonction de la largeur  $a$  (*cf.* (138)). Ceci explique alors la tendance annoncée. En revanche, nous ne sommes pas en mesure de commenter les dispersions de géométries différentes.  $D'$  résulte en effet d'une combinaison complexe entre champs de concentration et de vitesse (comme pour  $v'$ ) mais aussi entre leur gradient respectif.

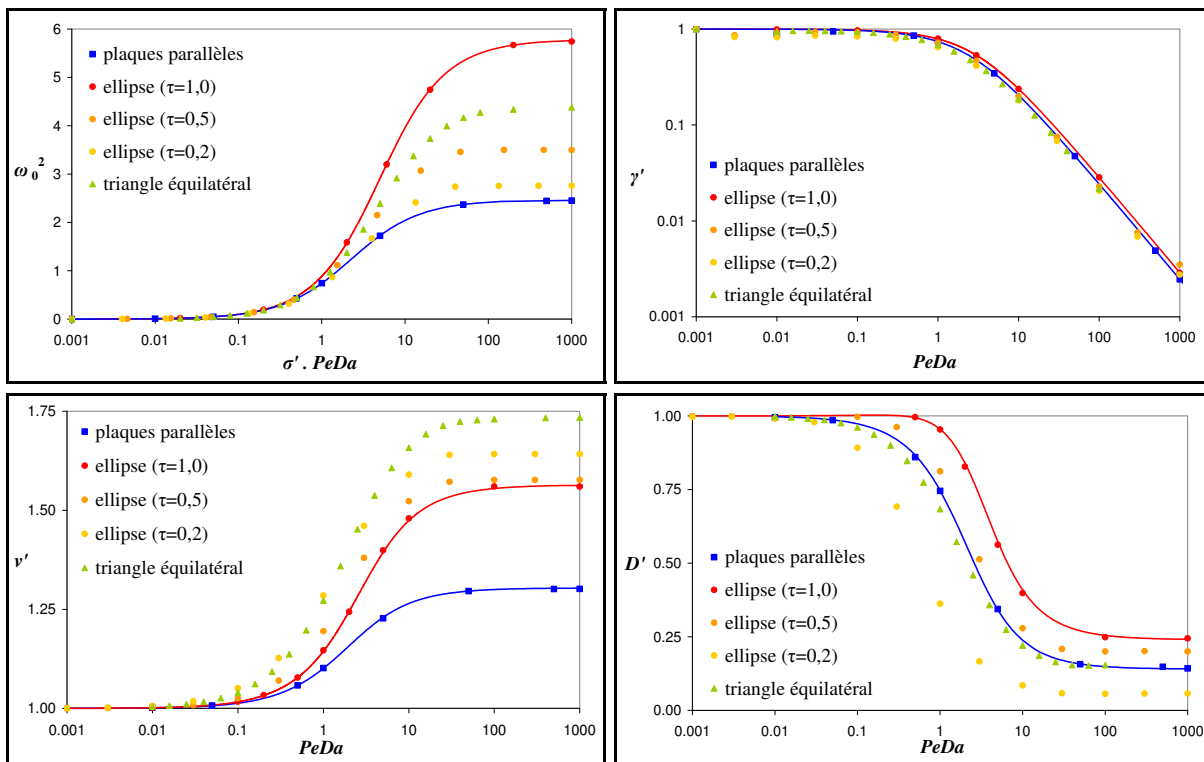


FIG. 22 Paramètres macroscopiques adimensionnés du transport réactif pour différentes géométries Points pour marche aléatoire et lignes continues pour théorie des moments

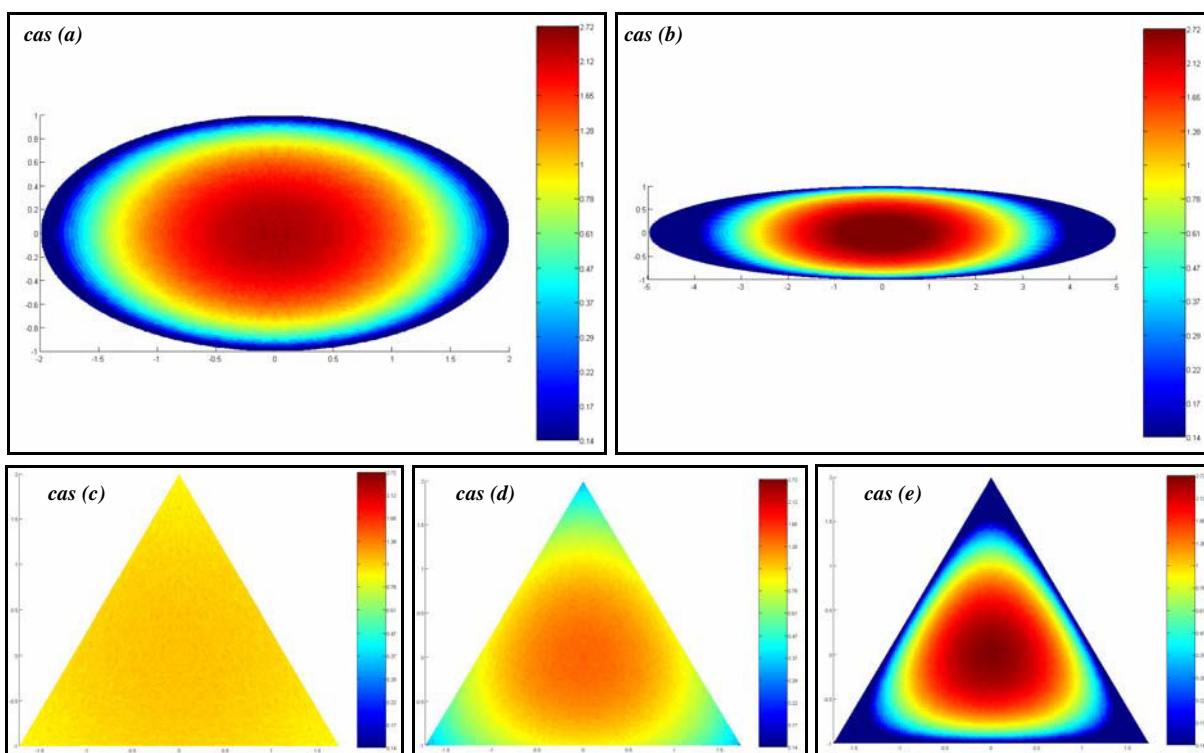


FIG. 23 Champs du moment local d'ordre 0  $\mu_0$  pour différents  $PeDa$  et/ou différentes géométries (a) ellipse  $\tau=0,5$  et  $PeDa=1000$  ; (b) ellipse  $\tau=0,2$  et  $PeDa=1000$  ; (c) triangle et  $PeDa=0,001$  ; (d) triangle et  $PeDa=1$  ; (e) triangle et  $PeDa=1000$

# Conclusion

---

En appliquant la théorie des moments ou en utilisant la marche aléatoire, nous avons déterminé les coefficients macroscopiques qui gouvernent le transport réactif pour des géométries de base. Ces éléments seront utilisés pour représenter de manière conceptuelle un milieu poreux.

La description proposée du transport d'un soluté réactif est valide :

- pour un **écoulement monophasique**. Les géométries choisies ainsi que, le cas échéant, le profil d'écoulement, ne tiennent pas compte de la présence d'une phase non mouillante.
- sous l'**hypothèse de quasi-statisme**, afin de pouvoir découpler l'écoulement et le transport et d'avoir une équation linéaire.
- pour des **cinétiques du premier ordre**, afin, comme précédemment, de conserver un système linéaire en fonction du déséquilibre  $c'$ .
- en **négligeant les effets de bord**, pour étudier le régime libre.
- en **régime asymptotique**. Le régime transitoire ne peut pas en effet être modélisé de manière simple. Par conséquent, pour étudier le transport réactif, il est souvent nécessaire de supposer ce régime atteint (Brenner, 1980 ; Shapiro et Brenner, 1988 ; Adler, 1992 ; Bekri et *al.*, 1995).

Ce lot de conditions et d'hypothèses est assez contraignant mais non rédhibitoire. En effet, la condition monophasique n'est pas une restriction intrinsèque à la théorie. Il est tout à fait envisageable de considérer plusieurs phases. Par ailleurs, nous avons prouvé, dans le cadre du cylindre, que le régime asymptotique pouvait être utilisé de manière satisfaisante pour étudier les phénomènes de précipitation et de dissolution. Le domaine de validité de l'hypothèse de quasi-statisme a par ailleurs été déterminé. Enfin, si la géochimie a été fortement simplifiée, c'est que nous envisageons de linéariser les flux réactifs réels avant d'utiliser le module réactif de l'approche réseau de pores.

Les coefficients macroscopiques ont été exprimés à l'aide des paramètres du transport classique auxquels on ajoute des correctifs pour tenir compte des spécificités des réactions surfaciques. Ces coefficients de proportionnalité  $\gamma'$ ,  $\nu'$  et  $D'$  sont donnés à l'aide d'une fonction analytique afin de faciliter leur implantation dans les modèles de réseau de pores. Il a été démontré que les paramètres macroscopiques étaient fonction de la compétition entre flux réactifs et diffusifs, mesurée au sein du nombre de Péclet-Damköhler. Trois régimes ont été distingués :

- une gamme où la **réaction est limitante**, caractérisée par des coefficients proches de leur valeur prise dans le transport classique.
- une gamme où le **transfert de masse est limitant**, qui borne la valeur maximale possible pour les coefficients macroscopiques.
- une gamme intermédiaire qui fait **transition** entre les deux cas extrêmes et pour laquelle les coefficients varient rapidement.

Dans cette partie, nous n'avons considéré que l'effet local du transport réactif. Le qualificatif "local" signifie que seul le transport vers la paroi a été étudié. Ce transport est donc équivalent à un transfert de masse. Les interactions entre éléments, *i.e.* les flux de transport dans le sens de l'écoulement, ont été négligées en considérant les éléments infinis. Elles feront l'objet d'une seconde partie. Ce découplage phénoménologique entre transfert et transport permet de distinguer clairement ce qui relève **de la géométrie et de la taille des pores (effet microscopique)**, de ce qui dépendra **du déséquilibre chimique moyen (effet macroscopique)**.

De l'étude de l'effet microscopique, nous savons que, quel que soit le régime réactionnel, le **coefficient réactif apparent est plus faible dans le corps du pore que dans ses gorges**, si le rapport d'aspect est supérieur à 1,5. Cette valeur est inhérente à la conceptualisation choisie. Toutefois, le résultat peut être généralisé puisque de par sa taille, et donc son volume, le corps du pore aura toujours une surface spécifique plus faible et une diffusion vers la paroi plus lente que sa restriction. Ainsi, pour un système localement fermé (non perturbé par les flux de transport), **le déséquilibre chimique moyen du pore sera supérieur à celui du canal en régime asymptotique**.

La **surface spécifique**  $\sigma$  n'a d'influence directe que sur le coefficient réactif apparent et uniquement lorsque la cinétique est limitée par les réactions de surface. Autrement, on doit aussi prendre en compte une distance caractéristique de diffusion, dont la plus pertinente semble être le **rayon inscrit**. Mais nous aurions pu choisir le rayon équivalent voire le rayon circonscrit ou une combinaison avec la surface spécifique, etc. En fait, n'importe quelle longueur aurait pu être choisie à condition que l'on restât cohérent. Toutefois, nous avons constaté pour le triangle, et dans une moindre mesure pour l'ellipse, qu'à fort  $PeDa$  le soluté tendait à être concentré dans le cercle inscrit de la géométrie. Même si le rayon inscrit est inférieur à la longueur caractéristique réelle, nous le choisirons car il s'agit de la longueur la plus proche pouvant être définie sans ambiguïté quelle que soit la géométrie.

De l'étude comparative du transport réactif dans plusieurs capillaires, nous avons remarqué que l'influence de la morphologie de la section droite peut être omise lorsque la réaction est limitante. D'autre part, même si le transfert est limitant, **la section n'intervient qu'au second ordre par rapport au nombre de Péclet-Damköhler qui gouverne l'allure générale**. Par conséquent, les lois obtenues avec un réseau de pores à capillaires circulaires resteront valides même si l'on est amené à changer la forme des éléments constitutifs.

Quant aux modifications structurales, nous avons montré que, **pour un même déséquilibre chimique moyen** :

- la déformation est indépendante de la forme et de la taille du pore à faible  $PeDa$ . Autrement dit, la précipitation/dissolution est **localement uniforme** quand la **réaction est limitante**.
- la déformation est plus rapide dans les petits éléments, *i.e.* les **petits pores** ou les **restrictions**, lorsque le **transport contrôle le phénomène**.

Pour tirer des informations globales sur le phénomène de dissolution/précipitation, nous devons résoudre le champ de concentration sur plusieurs pores, et utiliser pour ce faire, un simulateur réseau. Les résultats de cette section (expressions de  $\gamma^*$ ,  $v^*$  et  $D^*$ ) seront utilisés pour calculer de manière rigoureuse les flux entre les différentes cellules de ce réseau.

# **PARTIE II**

## **À L'ÉCHELLE DU RESEAU**

# Nomenclature

Sauf surdéfinition par la présente nomenclature, les anciens symboles conservent leur sens.

LETTRES LATINES		LETTRES GRECQUES	
$a, b$	groupements utilisés pour exprimer la concentration moyenne du demi-canal en fonction de la concentration de son pore ( $a$ ) et de celle à l'interface des deux demi-canaux ( $b$ )	$\alpha, \beta$	constantes du profil de concentration en facteur de la première et seconde fonction propre de l'EDO
$A, B$	groupements utilisés pour exprimer le flux à la jonction des deux demi-canaux en fonction de la concentration du pore ( $A$ ) et de celle à la jonction ( $B$ ) ( $L^3.T^{-1}$ )	$\Gamma$	première fréquence propre du réseau ( $T^{-1}$ )
$\bar{A}, \bar{B}$	groupements utilisés pour exprimer le flux entrant dans le pore en fonction de la concentration du pore et de celle à l'interface des deux demi-canaux ( $L^3.T^{-1}$ )	$\Delta$	discriminant du polynôme caractéristique (sauf si mentionne une différence)
$\mathbf{A}$	matrice linéaire	$\delta t$	pas de temps de déformation ( $T$ )
$\mathbf{b}$	vecteur second membre	$\delta \mathbf{x}$	correction à apporter au vecteur d'inconnues $\mathbf{x}$
$d$	diamètre ( $L$ )	$\varepsilon$	porosité d'une section de milieu poreux
$\mathbf{e}_{ij}$	vecteur unitaire du nœud $i$ pointant vers le canal $ij$	$\zeta$	coefficient de proportionnalité pour calculer le volume des éléments à partir de leur rayon
$F$	groupement utilisé pour exprimer les termes $A, \bar{A}, B$ et $\bar{B}$ ( $L^3.T^{-1}$ )	$\theta^{x,y,z}$	projection sur une direction cartésienne
$\mathbf{F}$	système d'équation	$\lambda$	puissance du rayon utilisée pour modéliser le volume de l'élément
$g$	conductance hydraulique ( $M^{-1}.L^4.T$ )	$\mu, \nu$	groupements utilisés pour exprimer la concentration moyenne du demi-canal en fonction de la concentration du pore adjacent ( $\mu$ ) et de celle de son voisin ( $\nu$ )
$\mathbf{I}[i,j]$	matrice donnant l'indice du $j^{\text{ième}}$ pore voisin du pore $i$	$\rho$	coefficient de relaxation dans la méthode de Newton-Raphson
$\mathbf{J}[i,j]$	matrice donnant l'indice du canal du $j^{\text{ième}}$ pore voisin du pore $i$ reliant $i$ à ce voisin	$\tau$	tortuosité d'un capillaire
$K$	perméabilité ( $L^2$ )	$\Phi$	flux de soluté adimensionné ( $L^3.T^{-1}$ )
$L_{ij}$	longueur du $j^{\text{ième}}$ canal du pore $i$ ( $L$ )	$\Phi$	porosité
$\mathbf{m}_i$	$i^{\text{ième}}$ moment spatial global d'un élément ( $L^i$ )	$\varphi, \psi$	groupements utilisés pour exprimer le flux entrant dans le pore en fonction de la concentration du pore ( $\varphi$ ) et de celle de son voisin ( $\psi$ ) ( $L^3.T^{-1}$ )
$\mathbf{M}_i$	$i^{\text{ième}}$ moment spatial global du réseau ( $L^i$ )	$\chi$	nombre adimensionnel comparant les flux réactifs apparents aux flux de transport
$N$	nombre total de pore	$\Psi, \bar{\Psi}$	fonction utilisée pour exprimer le moment $\mathbf{m}_1$ dans un capillaire cylindrique.
$n_i$	nombre de seuils (et donc de voisins) du pore $i$	$\Omega$	pulsation de la solution de l'EDO si discriminant négatif
$PeDa'$	réaction apparente diminuée de la relaxation adimensionnée par le temps de dispersion	$\omega$	
$PeDa^{\bar{\bar{}}}$	réaction apparente adimensionnée par le temps caractéristique de diffusion à l'échelle macroscopique au lieu du temps de dispersion		
$q$	débit dans un canal du réseau ( $L^3.T^{-1}$ )		
$Q$	débit à travers une section du PNM ( $L^3.T^{-1}$ )		
$\mathbf{R}$	position absolue au sein du réseau ( $L$ )		
$r_{1,2}$	première ou seconde racine du polynôme caractéristique associé à l'EDO.		
$S$	surface d'une section (canal ou PNM) ( $L^2$ )		
$v_D$	vitesse de Darcy ( $L.T^{-1}$ )		
$\mathbf{x}$	vecteur d'inconnues		
		<b>EXPOSANTS ET INDICES</b>	
		$i, I$	relatif au pore et à son voisin respectivement
		$j, J$	relatif au seuil dans la direction $j / J$ du pore
		$ij$	propriété du $j^{\text{ième}}$ canal du pore $i$
		$int$	évalué à l'interface entre les deux demi-canaux
		<b>SYMBOLES</b>	
		$\Delta$	variation d'un paramètre
		$\mathfrak{J}$	matrice Jacobienne
		$sym$	partie symétrique d'une matrice



# Modèles de réseau de pores

---

Le modèle du réseau de pores, de l'anglais *Pore Network Modelling (PNM)*, est une représentation conceptuelle d'un milieu poreux, dont le but est de rendre compte de la physique des écoulements sans s'attacher à la morphologie réelle du milieu. La structure y est modélisée par un réseau bi- ou tridimensionnel de pores, constituant les nœuds, interconnectés par des canaux, représentant les liens.

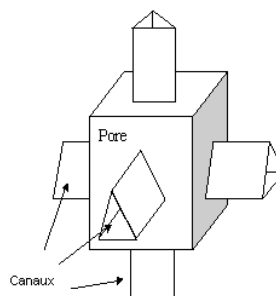


FIG. 24 Représentation d'une cellule unitaire

## 1 Fonctionnalités

### 1.1 Étude des écoulements

Historiquement, le réseau de pores a été introduit pour décrire et prédire les écoulements polyphasiques. Les premiers modèles, utilisés par Fatt (Fatt, 1956), ont été développés afin de simuler des expériences de drainages primaires. Ils ont été depuis améliorés et complexifiés pour incorporer, le plus fidèlement possible, la physique des écoulements à l'échelle du pore. Ils permettent dorénavant de prédire les paramètres pétrophysiques tels que la perméabilité relative, la pression capillaire et la résistivité électrique. Au cours des cycles de drainage-imbibition, les changements de mouillabilité peuvent être modélisés (Hui et Blunt, 2000).

Deux approches existent pour simuler le comportement des fluides au sein d'un réseau : une approche basée sur la simulation de microdéplacements, avec prise en compte des effets visqueux tout autant que des effets capillaires, et une approche basée sur les principes de la percolation, considérant les séquences de déplacement comme des séries d'événements (envahissement pore après pore), où les effets visqueux sont négligés (Laroche, 1998).

### 1.2 Étude du transport

Outre leur fonctionnalité initiale, les modèles réseau peuvent aussi servir à étudier le transport de particules, généralement en présence d'une unique phase fluide.

Le premier objectif a été de simuler la dispersion d'un traceur non réactif. En appliquant les travaux de Taylor (1953), sur un ensemble de capillaires aléatoirement orientés, un changement d'échelle fournit une estimation de la dispersion effective observée dans un milieu poreux (Saffman, 1959). Malgré l'écart constaté entre cette première théorie et l'expérience, ces travaux servent encore de référence à des recherches plus avancées (Acharya et al., 2007).

Quand il est question de transport, il existe traditionnellement deux approches. La première est le modèle de la cellule parfaitement mélangée. Ce modèle repose sur un schéma de différences ou d'éléments finis. Une concentration est définie à chaque nœud et est censée être représentative de l'ensemble de l'élément. Les relations entre chaque concentration du schéma sont données par la discrétisation de l'équation de convection-diffusion (Rieckmann et Keil, 1997 ; Suchomel et *al.*, 1998). La seconde repose sur le suivi de particules Browniennes (Sahimi et *al.*, 2000). Cette démarche Lagrangienne permet de tracer le temps d'arrivée des particules puis de remonter à la vitesse moyenne, à la dispersion, etc.

Ces deux méthodes ont été généralisées pour tenir compte de la présence de réactions.

## 2 Caractérisation

La structure est parfaitement décrite si l'on connaît :

- le maillage (soit le réseau proprement dit),
- la géométrie des composantes,
- la taille de ces composantes.

### 2.1 Maillage

Le maillage caractérise les interconnexions entre les différents pores, en spécifiant le nombre de coordination, l'orientation des liens par rapport à une direction de référence (typiquement la direction moyenne de l'écoulement), et les distances internodales.

#### 2.1.1 Réseaux réguliers et désordonnés

Il existe deux grandes familles de réseaux : les réguliers et les désordonnés. Pour les premiers, tout le réseau peut être reproduit par la translation périodique d'une maille élémentaire. La distance internodale est alors égale à la longueur de périodicité dans la direction considérée. Les réseaux réguliers présentent un nombre de coordination fixe, *i.e.* chaque pore possède le même nombre de voisins, ces derniers étant définis comme les nœuds directement adjacents. Il est donc possible de générer et surtout de travailler avec ces réseaux assez facilement. En effet, les chemins reliant deux nœuds du réseau, ainsi que leur longueur, sont parfaitement connus en ne spécifiant que le numéro de la maille et les caractéristiques de la maille élémentaire. En revanche, pour des milieux désordonnés, il est nécessaire de vérifier nœud par nœud les connections possibles.

Comme la prédictibilité des modèles réseau n'est réellement opérationnelle que pour un type de roche spécifié, les réseaux de pores doivent être "représentatifs" du milieu naturel étudié. Or cette représentativité ne peut découler de la morphologie du réseau, fortement conceptualisée. Toutefois, il a été prouvé (Laroche et Vizika, 2005 ; Bekri et Vizika, 2006) que toutes les propriétés pétrophysiques usuelles (pression capillaire, perméabilités relatives, etc.) pouvaient être correctement décrites si le réseau était préalablement callé pour rendre compte de la porosité, de la perméabilité absolue, de la courbe de pression capillaire au mercure et du facteur de formation. Aussi, les réseaux réguliers seront générés et adaptés de manière stochastique pour vérifier les quatre conditions précédentes.

Avec les réseaux désordonnés, il existe une seconde méthode qui a vu le jour avec les progrès de la microtomographie. La méthode vise à reconstruire l'espace poral à partir des données fournies

par des techniques d'imagerie telles que le microscanner (Youssef et *al.*, 2007). La première étape consiste à binariser l'image brute donnée en niveaux de gris afin de distinguer explicitement les phases solide et fluide. Puis le squelette du réseau est déterminé en analysant les distances reliant les voxels vides. Ensuite, le long de ce squelette, l'espace poral est partitionné en regroupant dans un même pore les lignes de squelette sans issue (ne débouchant sur aucun autre élément). Enfin, les paramètres nécessaires tels que le rayon hydraulique et la longueur des restrictions sont calculés.

Cette approche déterministe a l'avantage d'être non intrusive et d'être applicable sur de petits échantillons de quelques milliers de pores. Elle permet de mieux rendre compte de la connectivité, et de la longueur des restrictions, bref de la topologie. Or nous verrons que ces paramètres sont de prime importance sur les coefficients macroscopiques. Néanmoins, puisque la détermination du réseau et de ses caractéristiques repose sur une succession d'hypothèses, il n'est pas dit que la qualité de la description de la structure soit synonyme de prédictions plus significatives.

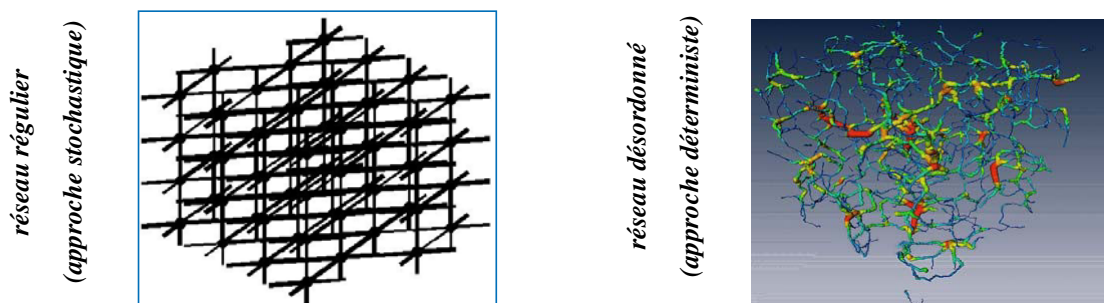


FIG. 25 Représentation d'un réseau régulier et d'un maillage désordonné

### 2.1.2 Type de mailles

Pour un réseau régulier, il est possible de définir plusieurs types de maille. Elles sont généralement cubiques, mais certains auteurs choisissent des mailles hexagonales (Stewart et Kim, 2004). La caractéristique importante réside dans l'angle des canaux avec la direction principale de l'écoulement. Pour augmenter la tortuosité des chemins et diviser les flux, une orientation à  $45^\circ$  est couramment choisie. Ainsi, l'effet des connexions est renforcé et on restitue plus fidèlement les propriétés d'écoulement d'un milieu naturel.

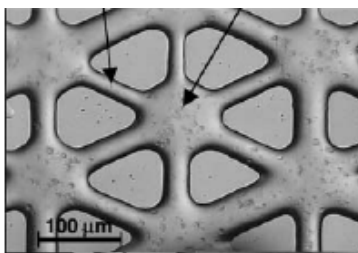


FIG. 26 Maille hexagonale 2D d'un micromodèle (Stewart et Kim, 2004)

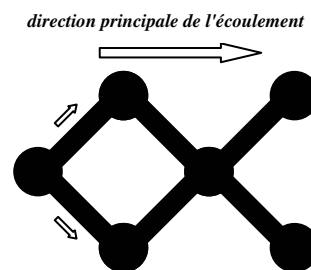


FIG. 27 Schéma d'une orientation à  $45^\circ$

## 2.2 Motifs géométriques

La forme des constituants du réseau est définie à partir de géométries simples, angulaires (sphère, cylindre, prisme à base triangulaire, cube) ou fractales. Alors qu'il est possible de se contenter

de cylindres et de sphères en monophasique, il est nécessaire de considérer des sections angulaires pour correctement modéliser les écoulements polyphasiques. Dans un milieu poreux réel, il existe en effet des angulosités et des recoins qui favorisent l'écoulement par film d'un fluide mouillant, même lorsque le centre du canal ou du pore est rempli par un fluide non mouillant. Ces films maintiennent une certaine conductivité alors que la saturation est minimale.

Les liens peuvent être représentés par deux canaux, afin que chaque partie ait sa taille corrélée avec celle du pore adjacent. Toutefois, lors des phénomènes de précipitation/dissolution, pores et canaux seront libres de varier indépendamment l'un de l'autre. L'inconvénient des modèles corrélés bruts (approche classique) est qu'ils génèrent une discontinuité au milieu du lien. L'écoulement y est généralement mal modélisé puisque les effets de bords sont négligés. Pour remédier à ce problème et fournir une description physique de l'hydraulique, le canal peut être raccordé de manière douce au pore et au canal suivant en faisant varier son rayon selon une simple loi puissance (Acharya et *al.*, 2004).

Le modèle réseau choisi pour étudier les phénomènes de précipitation/dissolution utilisera néanmoins la représentation classique en deux cylindres. Il nous a apparu en effet inutile de raffiner l'écoulement au vu des simplifications émises quant au mode de modifications structurales (même déformation sur l'ensemble de l'élément). Pour terminer, signalons que certains modèles adoptent la géométrie sinusoidale pour simuler des restrictions et distinguer l'emplacement préférentiel du dépôt ou de la dissolution (Bhat, 1998).

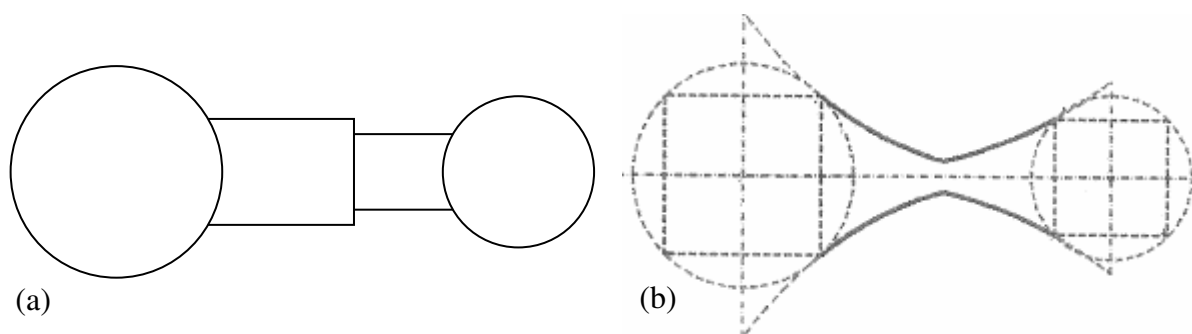


FIG. 28 *Modélisation de canaux corrélés :*  
 (a) *approche classique, (b) approche hydraulique (Acharya et al., 2004)*

### 2.3 Distribution de tailles de pores

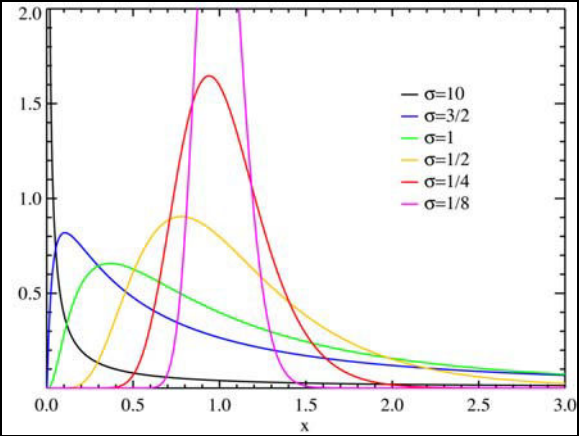
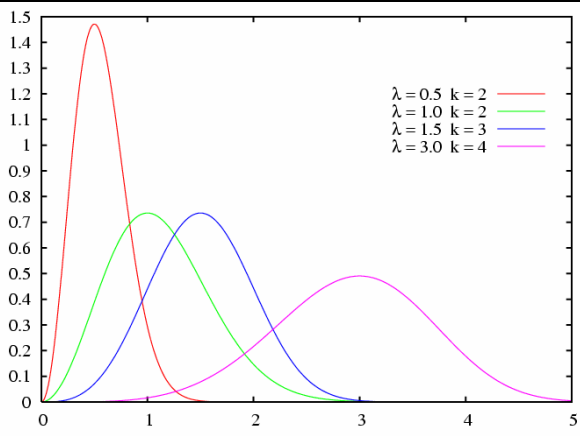
Définir les dimensions des composantes du réseau consiste à préciser le diamètre ou apparenté des pores et des canaux ainsi que la longueur hydraulique de ces derniers, généralement différentes de la longueur géométrique de l'élément conceptuel en raison de la tortuosité du canal réel. La distribution de tailles de seuils est une donnée primordiale pour obtenir des résultats cohérents d'un point de vue pétrophysique. En effet, elle est au cœur des phénomènes de capillarité et contraint les valeurs de perméabilité et de porosité.

Dans l'approche déterministe, grand soin doit donc être apporté à la définition des rayons. On est généralement confronté aux questions suivantes. Doit-on prendre le rayon minimal observé ou un rayon moyenné ? Dans ce dernier cas, selon quelle moyenne ? Faut-il privilégier le rayon réel ou hydraulique ?

Pour l'approche stochastique, il existe plusieurs lois de probabilité. Ces lois doivent être définies sur les réels positifs uniquement. Généralement, le choix s'effectue entre la loi lognormale et la

distribution de Weibull. Cette dernière présente l'avantage d'avoir une densité de probabilité bornée entre deux valeurs, ce qui permet de caller au mieux avec une distribution mesurée ou supputée. Néanmoins, la distribution peut subir des transformations homothétiques afin de pouvoir vérifier les critères de représentativité (porosité, perméabilité, pression capillaire au mercure, et facteur de formation).

Tableau 3 Exemples de distributions de tailles de pores  
source : fr.wikipedia.org

<i>distribution lognormale</i>	<i>distribution de Weibull</i>
	
$f(x; \mu, \sigma) = \frac{e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}}}{x\sigma\sqrt{2\pi}}$ <p>avec <math>\mu</math> la valeur moyenne de la distribution, et <math>\sigma</math> son écart-type.</p>	$f(x; k, \lambda, \theta) = \frac{k}{\lambda} \left( \frac{x - \theta}{\lambda} \right)^{k-1} e^{-\left( \frac{x - \theta}{\lambda} \right)^k}$ <p>avec <math>k</math> le paramètre de forme, <math>\theta</math> le paramètre de localisation qui fixe le rayon minimal, <math>\lambda</math> le paramètre d'échelle, qui a pour effet de resserrer la distribution vers le paramètre de localisation.</p>

Généralement, les distributions de tailles de seuils sont tirées d'expériences de porosimétrie mercure. Une technique consiste à mettre en contact un échantillon avec deux fluides (mercure et eau dans notre cas), chacun à une de ses extrémités, *via* deux plaques semi-perméables ne laissant passer qu'un seul des deux fluides. Les pressions imposées aux fluides sont égales, à l'équilibre, aux pressions constatées dans le milieu. Leur différence est dénommée pression capillaire. Pour chaque valeur de pression capillaire, la quantité de fluide non mouillant injecté, en l'occurrence le mercure, peut être obtenue par un simple bilan de masse sur les effluents. Par conséquent, on obtient la courbe de pression capillaire  $P_c$  en fonction de la saturation de mercure  $S_{Hg}$ . Or d'après la loi de Laplace, la pression capillaire est inversement proportionnelle au rayon d'un tube. Ainsi l'invasion de mercure est limitée par les restrictions entre pores et procède *grosso modo* par ordre décroissant de tailles. Par ailleurs, en conceptualisant la morphologie des éléments et en supposant que la taille des pores est corrélée à celle des seuils, il est possible de relier le volume de mercure injecté au nombre  $N$  de capillaires ayant un rayon donné. On peut donc transformer une courbe  $P_c$  vs  $S_{Hg}$  en une courbe  $N(R)$  vs  $R$  et ainsi obtenir la distribution de tailles de pores qu'on modélisera par une distribution de Weibull.

En pratique, on relie le volume au rayon à l'aide d'une loi puissance du type :

$$V = \zeta \cdot R^\lambda \quad (149)$$

Après avoir donné les paramètres  $\lambda$  et  $\zeta$  pour les seuils et les pores, on calcule la porosité, la perméabilité et la pression capillaire obtenues d'après cette modélisation. On ajuste ensuite la distribution en tailles jusqu'à ce que les valeurs calculées et expérimentales coïncident. Bien entendu, plusieurs réseaux vérifient ces critères. Cependant un seul présentera le même facteur de formation que le milieu réel (Bekri et Vizika, 2006), ou du moins, ces quelques réseaux seront tous représentatifs de la roche d'un point de vue écoulement, que ce soit en monophasique ou en diphasique.

### 3 Résolution de l'écoulement

La détermination de l'écoulement est un préalable à toute étude de transport en présence de convection. Ce problème a déjà été résolu (Laroche, 1998) et nous nous contenterons d'exposer brièvement la démarche pour un système monophasique.

#### 3.1 Système d'équations et méthode de résolution

Le modèle réseau est basé sur une analogie électrique pour calculer les déplacements de fluides immiscibles : la tension est remplacée par la différence de pression et les conductances électriques par les conductances hydrauliques. Résoudre un problème d'écoulement revient donc à définir le champ de pression pour chaque phase. Pour cela, il faut trouver la solution d'un système ayant pour inconnues les pressions. Une équation correspond à la conservation des débits à un nœud du réseau.

##### 3.1.1 Matrice des conductances

Avec l'hypothèse d'écoulement laminaire, la relation entre le débit du fluide  $q$  et la chute de pression  $P$  entre les pores  $i$  et  $I$  est linéaire :

$$q_{iI} = g_{iI} \cdot (P_I - P_i) \quad (150)$$

où  $g_{iI}$  est la conductance équivalente de la phase considérée entre les deux nœuds du maillage.

Dans le cas d'un lien constitué de deux canaux de caractéristiques différentes, la résistance hydraulique équivalente (inverse de la conductivité) est égale à la somme des résistances des deux demi-canaux. Ce résultat classique pour un système série, suppose néanmoins que la résistance des pores soit négligeable. Ceci est généralement le cas pour les rapports d'aspects usuels.

D'après la linéarité de l'expression (150), les  $n$  équations de conservation (une pour chaque pore  $i$ ) peuvent donc s'écrire :

$$\sum_I q_{iI} = 0 \Rightarrow \left( \sum_I g_{iI} \right) \cdot P_i - \sum_I g_{iI} P_I = 0 \quad (151)$$

Ainsi, le système peut être exprimé sous la forme d'une équation matricielle du type  $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$  où :

- $\mathbf{A}$  serait la matrice contenant les conductances des phases entre pores,
- $\mathbf{x}$  le vecteur d'inconnues, en l'occurrence, le vecteur des pressions,
- $\mathbf{b}$  le vecteur second membre contenant les conditions aux limites.

La matrice  $\mathbf{A}$  est très creuse car le pore  $i$  ne possède qu'un nombre limité de voisins par rapport au nombre total de pores. Dans l'optique d'optimiser le mode de stockage des données, une matrice réduite  $\mathbf{A}^R$  est donc définie. Les  $n_i$  éléments non nuls  $A_{il}$  de la ligne  $i$  génère la séquence de scalaires  $A_{ij}^R$  où  $j$  varie de 1 à  $n_i$ . Bien entendu, pour que cela soit fonctionnel, il faut être en mesure de savoir à quel élément du vecteur  $x$  est associé  $A_{ij}^R$  lors de la multiplication matricielle. A cette fin, une matrice  $\mathbf{I}$  d'indice est créée.  $\mathbf{I}_{ij}$  a pour valeur l'indice  $I$  du  $j^{\text{ième}}$  voisin de  $i$ . Pour illustrer ces propos, nous donnons le résultat de la multiplication matricielle pour la ligne  $i$ .

$$\sum_{l=1}^n \mathbf{A}_{il} \cdot \mathbf{x}_l = \sum_{j=1}^{n_i} \mathbf{A}_{ij}^R \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{I}_{ij}} \quad (152)$$

L'utilisation de la matrice réduite possède donc aussi l'avantage de minimiser le nombre d'opérations nécessaires lors de la multiplication.

Le système d'équations est ensuite résolu grâce à la méthode itérative du gradient biconjugué. Nous aurons alors le champ de pression, dont on déduira les débits, puis les vitesses moyennes, dans chaque lien *via* les conductances.

### 3.1.2 Principe de la méthode du gradient biconjugué

Cette méthode est utilisée pour résoudre un système linéaire  $N \cdot N$  de la forme :  $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ , où  $\mathbf{x}$  est le vecteur d'inconnues et  $\mathbf{A}$  est une matrice symétrique définie positive.

La résolution est basée sur la minimisation de la fonction  $f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x}$ .

Cette fonction atteint son minimum lorsque son gradient  $\nabla f = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b}$  est nul, ce qui est équivalent à l'équation matricielle de départ. La minimisation est menée en générant des directions  $\mathbf{p}_k$  et des minimiseurs  $\mathbf{x}_k$ , pour lesquels, à chaque étape  $k$ , il existe une quantité  $\alpha_k$  qui minimise  $f(\mathbf{x}_k + \alpha_k \cdot \mathbf{p}_k)$ . Au vecteur  $\mathbf{x}_{k+1}$  est alors affectée la valeur du nouveau vecteur  $\mathbf{x}_k + \alpha_k \cdot \mathbf{p}_k$ .

Comme dans notre cas la matrice n'est pas strictement positive et n'est pas symétrique, une extension du gradient conjugué, dénommée méthode du gradient biconjugué (Press et *al.*, 1992) est employée.

## 3.2 Conditions aux limites

De manière usuelle, les modèles réseau sont périodiques dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. En allant plus loin, nous avons décidé de rendre le PNM totalement périodique. De cette manière, nous étudierons la réponse libre du système. En effet, le but n'est pas de décrire une expérience particulière mais de fournir des données générales pour prédire, à l'échelle supérieure, les conséquences du transport réactif. C'est pourquoi aucune condition aux limites particulière ne sera imposée à cette échelle.

En pratique, les conditions de Dirichlet sur les faces d'entrée et de sortie sont remplacées par un gradient imposé entre les pores d'entrée et leur équivalent périodique.

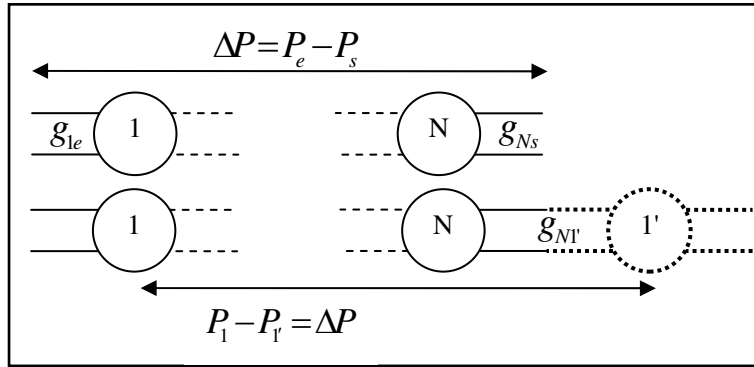


FIG. 29 Modification de la condition aux limites

Dans l'équation de continuité du pore  $N$ , intervient désormais le débit suivant :

$$g_{N1'}(P_{1'} - P_N) = g_{N1'}(P_1 - P_N) - g_{N1'} \cdot \Delta P \quad (153)$$

où  $g_{N1'}$  est la somme harmonique des anciennes conductances d'entrée et de sortie  $g_{1e}$  et  $g_{Ns}$ .

Aussi la  $N^{ième}$  ligne de la matrice des conductances a dorénavant un terme associé au pore 1, et le  $N^{ième}$  élément du vecteur second membre vaudra  $g_{N1'} \cdot \Delta P$ . De manière similaire, le premier élément du vecteur second membre vaudra  $-g_{1N} \cdot \Delta P$ .

Cette modification nous assure que, dans l'équation de conservation du soluté, le flux convectif entrant est égal au flux sortant pour les pores adjacents aux anciennes faces d'entrée et de sortie. Par ailleurs, nous avons pris soin de vérifier que la perméabilité du milieu, estimée à partir des débits, n'est pas modifiée par cette nouvelle condition aux limites, dans la mesure où celle-ci n'impacte pas la distribution de tailles de pores et de seuils du milieu poreux.



# Résolution du transport

---

Au sein de l'approche réseau de pores, l'information locale est implicitement prise en compte *via* des paramètres effectifs : les conductivités pour l'écoulement et les coefficients de proportionnalité pour le transport réactif. Ces paramètres sont calculés pour chaque cellule-unité du réseau. Les données requises sont la forme de la section et le nombre de Péclet-Damköhler. Alors, à l'aide de la fonction  $g$  (cf. (146)), les coefficients de proportionnalité sont directement obtenus. Par conséquent, le champ de concentration peut être déterminé en résolvant l'équation macroscopique du transport réactif.

Comme nous connaissons les paramètres de cette équation de manière précise pour chaque type de constituant (cylindre ou sphère), une idée serait de chercher la concentration moyenne de chaque seuil et pore. Le problème est qu'une telle méthode multiplie, en trois dimensions, par sept le nombre d'inconnues par rapport à une simple détermination de la concentration au nœud. Qui plus est, cela revient à considérer les concentrations uniformes dans chaque élément avec, comme conséquences, une estimation très approximative des déformations et la création de discontinuité aux frontières.

Nous choisissons donc de chercher uniquement la concentration des nœuds, dans un premier temps. Cette approche permet, en outre, d'accentuer le parallèle entre les résolutions du transport et de l'écoulement. Pour ce dernier, en effet, seules les pressions aux nœuds étaient définies. Les flux de matière entrant dans le pore seront déduits de la résolution analytique du profil longitudinal de concentration entre deux nœuds. De cette manière, les flux de matière sont calculés en considérant simultanément les termes convectifs et dispersifs. Ceci permet d'estimer les flux avec une précision inégalée par les techniques usuelles telles que le schéma amont pour la convection ou l'approximation linéaire pour la diffusion. Les concentrations moyennes des seuils, variables non indépendantes, seront ensuite calculées à partir de celles des pores et des profils longitudinaux de concentration.

## 1 Résolution analytique du transport dans un canal

La méthode consiste à calculer, tout d'abord, le profil de concentration moyenne le long d'un demi-canal en fonction des concentrations aux extrémités. Nous présentons, ensuite, le résultat dans un canal complet, après avoir déterminé la concentration à l'interface des deux cylindres. Puis, nous reportons le flux entrant dans chaque pore. Celui-ci sera utilisé pour écrire la matrice de transport. Enfin, la déformation moyenne de la paroi dans chaque cylindre sera calculée en fonction des concentrations aux nœuds.

### 1.1 Profil de concentration le long d'un demi-canal

Le profil dans la direction axiale  $x$  est déterminé en résolvant analytiquement l'équation macroscopique du transport réactif (45), qui, pour un capillaire, se simplifie en :

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t'} + \frac{v^*}{\bar{v}^*} Pe^* \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x'} - \frac{D^*}{\bar{D}^*} \frac{\partial^2 \bar{c}'}{\partial x'^2} + \frac{\gamma^*}{\bar{\gamma}^*} Pe Da^* \bar{c}' = 0 \quad \text{avec} \quad \bar{c}'(x) = \int_s c' ds \quad (154)$$

Dans l'équation (154),  $S$  est la section droite du canal,  $v^*$ ,  $D^*$  et  $\gamma^*$  sont les coefficients macroscopiques de l'élément.  $\bar{v}^*$ ,  $\bar{D}^*$  et  $\bar{\gamma}^*$  sont, quant à eux, définis à l'échelle du réseau. Pour alléger les écritures, il paraît judicieux de faire intervenir les nombres adimensionnels macroscopiques locaux. Nous rappelons que les qualificatifs "microscopique" et "macroscopique" se réfèrent à la description du transport choisie alors que les termes "local" et "global" définissent l'échelle d'observation. Dans cette partie, le local est un élément du PNM. En référence aux notations des matrices creuses, nous définirons le voisin du pore  $i$  de manière relative. L'indice  $j$  des voisins de  $i$  varie donc entre 1 et  $n_i$ , ce dernier étant le nombre de coordination de ce pore. Les demi-canaux et leurs propriétés seront repérés à l'aide de cette indexation dynamique. Ainsi, l'équation (154) devient :

$$\frac{L_{ij}^2}{D_{ij}^*} \frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + Pe_{ij}^* \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x'} - \frac{\partial^2 \bar{c}'}{\partial x'^2} + PeDa_{ij}^* \bar{c}' = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Pe_{ij}^* = \frac{v_{ij}^* L_{ij}}{D_{ij}^*} \\ PeDa_{ij}^* = \frac{\gamma_{ij}^* L_{ij}^2}{D_{ij}^*} \end{cases} \quad (155)$$

avec  $L_{ij}$  la longueur du demi-canal adjacent au pore  $i$  dans la direction de son  $j^{\text{ième}}$  voisin.

Pour terminer ce point, rappelons que la concentration est normée par la concentration moyenne du VER, alors que nous l'avons momentanément adimensionnée par celle de l'élément pour déterminer ses coefficients macroscopiques. Cet adimensionnement unique est requis pour exprimer les concentrations aux interfaces des éléments.

### 1.1.1 Régime asymptotique

En régime asymptotique, les coefficients macroscopiques sont indépendants du temps. Alors, par séparation des variables, la solution s'écrit, pour ce régime :

$$\bar{c}'(x, t) = \bar{c}'_0(x) \cdot \exp(-\Gamma t) \quad (156)$$

où  $\bar{c}'_0(x)$  est la concentration moyenne de la section de côte  $x$  au début du régime asymptotique.

La fréquence  $\Gamma$  cherchée devra être uniforme sur l'ensemble du réseau. En effet, le principe d'homogénéisation sous-jacent consiste *in fine* à représenter le réseau de pores comme une maille d'un *continuum*. Les caractéristiques de la maille, dont, en particulier, la fréquence de relaxation, doivent être uniques. Ainsi, en régime asymptotique, tous les constituants du réseau relaxent selon la même valeur propre  $\Gamma$ , en l'absence de contrainte extérieure. L'étude du mode propre est assurée par la totale périodicité du réseau (*cf.* FIG. 29). Les flux entre mailles du *continuum* pourront être ajoutés dans un second temps, puisque l'étude du régime forcé découle de celle des modes propres. En fait, nous réitérons la technique d'*upscaling* mise en place dans la précédente partie.

Cherchons maintenant un sens physique à  $\Gamma$ . D'après la continuité des flux de transport aux interfaces entre chaque élément du réseau, il apparaît, en injectant la relation (156) dans l'équation (155) et en intégrant cette dernière sur l'ensemble du réseau, que  $\Gamma$  est égal au coefficient réactif moyen adimensionné<sup>1</sup>. Nous retrouvons bien l'équivalent, à l'échelle supérieure, du résultat (73).

$$\Gamma = \langle \gamma^* \rangle_q \quad \text{avec} \quad \langle \gamma^* \rangle_q = \frac{\sum \gamma^* C' V'}{\sum C' V'} \quad (157)$$

où  $C'$  est la concentration moyenne adimensionnée d'un composant,  $V'$  son volume,  $\sum$  symbolise la somme sur l'ensemble du réseau et  $\langle \cdot \rangle_q$  la moyenne pondérée par la quantité.

D'après le résultat (156), il est possible de réécrire l'expression (155) en ne s'intéressant plus qu'à la partie spatiale. Pour des raisons de commodité, la fréquence  $\Gamma$  est intégrée au nombre de  $PeDa^*$ , redéfini pour l'occasion.

$$\frac{d^2\bar{c}'}{dx'^2} - Pe_{ij}^* \frac{d\bar{c}'}{dx'} - PeDa'_{ij} \bar{c}' = 0 \quad \text{avec} \quad PeDa'_{ij} = \frac{(\gamma_{ij}^* - \Gamma)L_{ij}^2}{D_{ij}^*} \quad (158)$$

La relaxation uniforme du déséquilibre agit comme une translation des coefficients réactifs apparents. En effet, la question est dorénavant de savoir si, dans tel ou tel composant du réseau, les réactions consomment plus ou moins de matière que la moyenne, et donc de déterminer si celui-ci se comporte, relativement aux autres, comme un puits ou une source de soluté. Attention, les termes "puits" ou "source" sont à comprendre après adimensionnement des concentrations. Un "puits" est donc un élément dont le déséquilibre relaxe plus vite que la moyenne, ce qui correspond à une consommation plus rapide dans le cas d'un réactif, et à une génération plus rapide dans le cas d'un produit.

Lorsque le coefficient réactif apparent  $\gamma^*$  de l'élément considéré est égal au taux de réaction moyen  $\Gamma$ , le profil longitudinal de concentration est identique à celui que l'on trouverait en l'absence de réaction si on néglige les variations de vitesse et de dispersion. En conclusion, étudier le régime asymptotique revient à résoudre, en régime permanent, un problème de transport réactif, dont les coefficients réactifs seraient recentrés. A noter, par conséquent, que la présence de réaction volumique, supposée homogène, n'a aucune influence sur le champ de concentration, comme préalablement remarqué à l'échelle du pore.

### 1.1.2 Résolution de l'équation différentielle

Pour déterminer le profil de concentration le long du cylindre, nous résolvons l'équation différentielle du second ordre (158). Son discriminant peut être de signe quelconque. Négatif, il signifie que la restriction génère plus de matière, relativement à la relaxation moyenne du déséquilibre à l'échelle du réseau, qu'elle n'en évacue par convection ( $Pe^*$  inférieur à  $PeDa'$ ) et par diffusion ( $PeDa'$  potentiellement très supérieur à l'unité). Toutefois, le discriminant est généralement positif car, hormis les distributions de rayons très polydispersées, les seuils se comporteront comme un puits. Cette assertion peut déjà être intuitée en regardant l'expression (157), comme expliqué ci-dessous.

$$\Delta_{ij} = Pe_{ij}^{*2} + 4PeDa'_{ij} \quad (159)$$

La moyenne pondérée des  $\gamma^*$  est comprise entre la valeur minimale de  $\gamma^*$ , constatée pour un pore, et la valeur maximale correspondant à celle d'un canal. En effet, étant donné qu'un seuil aura toujours un diamètre inférieur à celui de son pore, son coefficient réactif sera supérieur à celui constaté dans le pore adjacent (*cf.* (121)) tant que le rapport d'aspect reste supérieur à la valeur critique. Cette limitation est potentiellement problématique pour les processus de dissolution étant donné que, pour un même déséquilibre moyen, la déformation est plus rapide dans les seuils (*cf.* (122)).

L'encadrement de  $\gamma^*$  par ces deux valeurs extrêmes est dû au fait que tous les coefficients de la pondération sont positifs. Nous supposons, effectivement, qu'il ne peut y avoir au sein du réseau à la fois dissolution dans certains volumes et précipitation dans d'autres, et ce afin que l'homogénéisation future garde un sens et soit représentative d'un seul phénomène. Par conséquent, toutes les concentrations adimensionnées sont supérieures à zéro.

Par ailleurs, la pondération s'effectue en faveur des pores, qui possèdent les plus grands volumes et une concentration, en moyenne, plus importante puisque leur coefficient réactif est plus faible. Donc, sauf présence de quelques grands seuils sans commune mesure avec la moyenne du réseau, les  $\gamma^*$  des canaux sont toujours supérieurs à la moyenne  $\Gamma$  : le retour à l'équilibre  $y$  est plus rapide, ce qui implique *a fortiori* un discriminant positif.

Néanmoins, par souci d'universalité, et puisque ce cas sera rencontré au cours de nos expériences de dissolution sur un milieu réel présentant une distribution de tailles de pores très polydisperse, le cas  $\Delta$  négatif sera aussi traité. En revanche, si le discriminant est nul, nous nous ramènerons, au cas positif en augmentant très légèrement le coefficient réactif.

a) Cas  $\Delta > 0$

Le polynôme caractéristique possède deux racines distinctes. Pour un seuil du type "puits" ( $PeDa' > 0$ ),  $r_1$  est négatif et  $r_2$  positif <sup>2</sup> :

$$r_1 = \frac{1}{2}(Pe^* - \sqrt{\Delta}) \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{1}{2}(Pe^* + \sqrt{\Delta}) \quad (160)$$

Par souci de concision, l'indexation des demi-canaux ne sera rappelée que lorsque nous traiterons du problème de jonction. Nous faisons remarquer, par ailleurs, que  $Pe^*$  est un nombre relatif. Il est positif si l'écoulement sort du pore  $i$ .

La solution est alors de la forme :

$$\bar{c}'(x') = \alpha \exp(r_1 x') + \beta \exp(r_2 (x' - 1)) \quad (161)$$

Cette présentation, pour laquelle les exposants des exponentielles sont généralement négatifs, a été choisie ainsi pour des raisons numériques. En effet, la gamme des nombres dont l'image par la fonction exponentielle est encodable est plus large dans les négatifs que dans les positifs.

Les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  sont déterminées grâce à deux conditions aux limites de Dirichlet<sup>3</sup>. Le profil doit en effet coïncider en 0 avec la concentration  $C'_i$ , observée à la jonction avec le pore  $i$ , et en  $L'_{ij} = 1$  (cf. adimensionnement (155)) avec la concentration  $\bar{c}'_{int}$  de l'interface des deux demi-canaux.

$$\alpha = \frac{\bar{c}'_{int} \exp(-r_2) - C'_i}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \quad \beta = \frac{C'_i \cdot \exp(r_1) - \bar{c}'_{int}}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \quad (162)$$

b) Cas  $\Delta < 0$

Une solution peut être vue comme la résultante de deux ondes amorties, l'une progressive, l'autre régressive :

$$\bar{c}'(x') = \alpha \exp\left(\frac{Pe^*}{2} x'\right) \cos \omega x' + \beta \exp\left(\frac{Pe^*}{2} (x' - 1)\right) \cos \omega (x' - 1) \quad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{|\Delta|}{4}} \quad (163)$$

Les composantes sinusoïdales changent de signe toutes les demi-périodes, égales à  $\pi/\omega$ . Or, une relation physiquement acceptable nécessite que la concentration reste positive. La résolution analytique est donc possible tant que :

$$0 < \omega < \pi \Leftrightarrow -4\pi^2 < \Delta \quad \text{puisque} \quad x' \in [0; 1]. \quad (164)$$

Au delà, nous ne pouvons plus trouver une solution positive du transport réactif en résolvant l'équation différentielle (158). En effet, l'équation à résoudre n'est plus  $f(c')=0$  mais  $g(c')=f(lc')=0$ . Or la fonction  $g$  n'est pas deux fois dérivable à cause de la singularité en 0. L'absence de solution physique peut être expliquée par le fait que nous imposons une fréquence de relaxation uniforme. Or pour des milieux très polydisperses, à l'origine du cas  $\Delta$  négatif, l'homogénéisation perd son sens. Il faudrait diviser le milieu en sous éléments et effectuer le changement d'échelle séparément sur chacun d'entre eux. Ce cas extrême est toutefois très rare et ne fut pas rencontré lors de nos simulations. En effet, étant donné que le coefficient réactif apparent est borné, il est rarement éloigné de sa valeur moyenne. Il faudrait donc une longueur anormalement grande pour que  $\Delta$  soit inférieur à  $4\pi^2$ .

Pour terminer, exprimons les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction des concentrations aux extrémités du demi-canal :

$$\alpha = \frac{C'_i - \bar{c}'_{\text{int}} \cos \omega \cdot \exp(-Pe^*/2)}{\sin^2 \omega} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\bar{c}'_{\text{int}} - C'_i \cos \omega \cdot \exp(Pe^*/2)}{\sin^2 \omega} \quad (165)$$

### 1.1.3 Classification des profils

Dans la figure ci-dessous, nous représentons, pour différents  $Pe^*$  et  $PeDa'$ , le profil de concentration obtenu pour des concentrations d'entrée et de sortie imposées respectivement à 1 et 0,2. Les valeurs des nombres adimensionnels retenues l'ont été pour un maximum de clarté. Nous avons évité par exemple les profils entrecroisés.

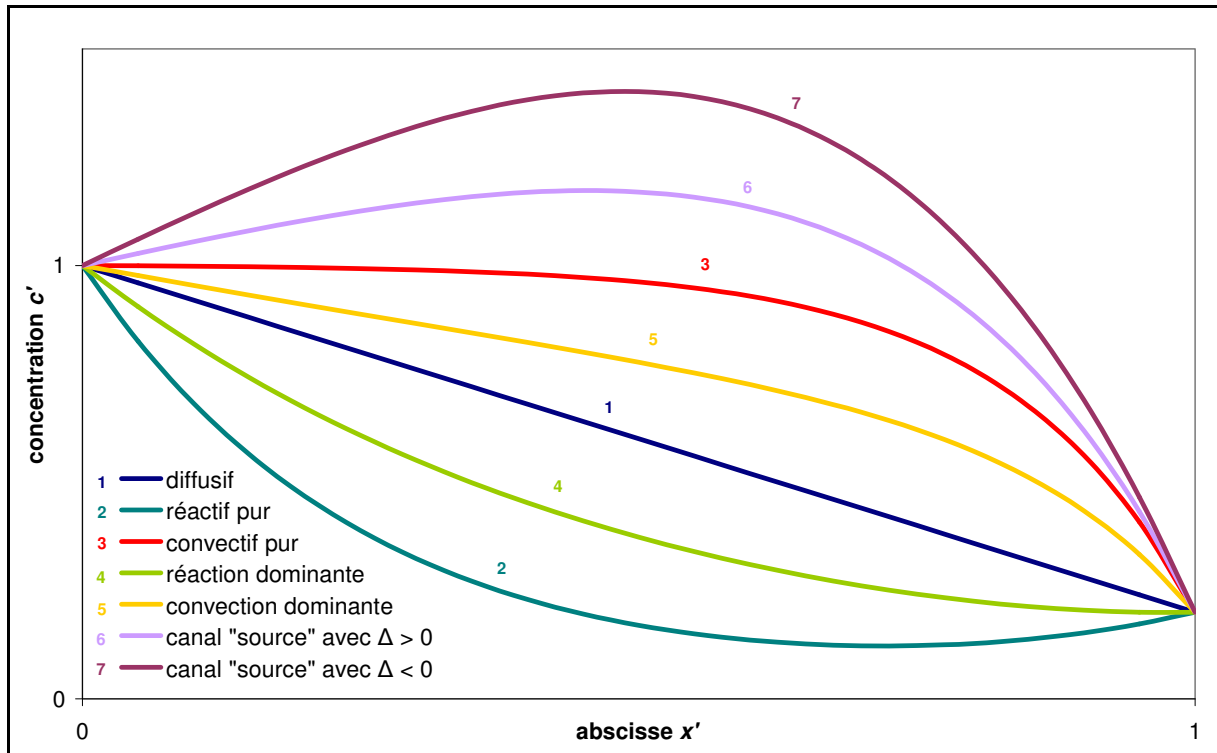


FIG. 30 Profil longitudinal dans un seuil selon différents régimes convectifs et réactionnels

- |                               |                               |                              |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 1) $Pe^* = 0$ et $PeDa' = 0$  | 2) $Pe^* = 0$ et $PeDa' = 15$ | 3) $Pe^* = 6$ et $PeDa' = 0$ |
| 4) $Pe^* = 3$ et $PeDa' = 10$ | 5) $Pe^* = 6$ et $PeDa' = 3$  |                              |
| 6) $Pe^* = 4$ et $PeDa' = -3$ | 7) $Pe^* = 3$ et $PeDa' = -4$ |                              |

Nous avons fait figurer :

1. le classique **régime diffusif**, caractérisé par des nombres  $PeDa'$  et  $Pe^*$  nuls. Le discriminant vaut zéro. Nous retrouvons alors la variation linéaire entre les deux conditions aux limites.
2. le **régime réactif pur**, pour lequel  $Pe^*$  est nul. Il existe toute une famille de profils rentrant dans cette catégorie. Plus la réaction est importante par rapport à la diffusion, plus le profil tend vers la valeur d'équilibre  $c'=0$ . Lorsque la concentration devient inférieure aux deux conditions aux limites (ce qui est le cas ici), chaque pore fournit de la matière au seuil.
3. le **régime convectif pur**. Le qualificatif "pur" signifie que  $PeDa'$  est nul. Ce cas correspond donc au transport classique d'un soluté. Il ne se résume pas, comme on l'entend usuellement, au régime  $Pe^*$  infini, pour lequel on aurait un profil discontinu égal à la concentration d'entrée partout sauf en sortie.
4. le régime pour lequel la **réaction** est **prédominante** devant la convection. La relaxation du déséquilibre est contrecarrée par le renouvellement du soluté.
5. le régime pour lequel la **convection** est **prédominante** devant la réaction.
6. le régime où le seuil se comporte, non plus comme un "puits", mais comme une "**source**" :  $PeDa'$  est **négatif**. Puisque le coefficient réactif apparent décroît avec le rayon, ce cas n'est potentiellement constaté que dans les grands seuils (supérieurs à la taille moyenne des pores). Le déséquilibre chimique sera alors localement supérieur à la valeur imposée par les limites si le déséquilibre amont (par rapport à l'écoulement) est plus grand que le déséquilibre aval.
7. le **régime "source"** avec un **discriminant  $\Delta$  négatif**, pour lequel l'accroissement de la concentration est plus marqué que précédemment. Le point maximal est plus en amont de l'écoulement car celui-ci n'est plus assez fort pour dégager la matière créée. Pour une précipitation, par exemple, cela veut dire que la réaction du canal n'est pas assez importante pour faire diminuer la sursaturation aussi vite que la relaxation moyenne du milieu, et que l'écoulement n'est pas assez rapide pour acheminer ce trop-plein de matière ailleurs dans le réseau.

## 1.2 Résolution du problème de jonction entre demi-canaux

Dans le modèle réseau choisi, les canaux sont représentés par la réunion de deux cylindres. Or, nous ne connaissons explicitement, pour chaque seuil, que la concentration du pore adjacent, alors que les profils précédents ont été obtenus en imposant aussi la concentration à l'interface des deux demi-canaux. Nous devons donc exprimer cette concentration en fonction de celles des nœuds (comme il s'agira aussi de la concentration moyenne d'un élément, en l'occurrence du pore, nous la noterons en majuscule). Pour ce faire, nous écrivons l'égalité des flux à l'interface. Notons que la concentration à l'interface sera égale de part et d'autre puisqu'il s'agit d'une variable continue.

Par convention, le canal sera orienté du pore adjacent vers le pore voisin. L'égalité entre le flux sortant du canal  $ij$ , et celui entrant dans le canal voisin  $IJ$  donne :

$$\left( -\frac{d\bar{c}'_{ij}}{dx'_{ij}} \Big|_{\text{int}} + Pe_{ij}^* \cdot \bar{c}'_{\text{int}} \right) \cdot \frac{D_{ij}^* S_{ij}}{L_{ij}} = -\left( -\frac{d\bar{c}'_{IJ}}{dx'_{IJ}} \Big|_{\text{int}} + Pe_{IJ}^* \cdot \bar{c}'_{\text{int}} \right) \cdot \frac{D_{IJ}^* S_{IJ}}{L_{IJ}} \quad (166)$$

Alors la concentration à l'interface vaut<sup>4</sup> :

$$\bar{c}'_{\text{int}} = \frac{A_{ij} \cdot C'_i + A_{IJ} \cdot C'_I}{B_{ij} + B_{IJ}} \quad \text{avec} \quad \Phi_{\text{int}} = AC' - B \cdot \bar{c}'_{\text{int}} \quad (167)$$

Différents groupements, fonction des caractéristiques du transport réactif d'un demi-canal uniquement, ont été définis tant pour des questions de clarté que pour des raisons pratiques de programmation. Ci-dessous, leur expression :

$$\begin{array}{ll} \text{cas } \Delta > 0 & \text{cas } \Delta < 0 \\ A = \frac{-\sqrt{\Delta} \exp(r_1)}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \cdot F & A = \frac{\omega}{\sin \omega} \exp\left(\frac{Pe^*}{2}\right) \cdot F \\ B = \frac{(r_1 - r_2 \exp(-\sqrt{\Delta}))}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \cdot F & B = \left(-\frac{Pe^*}{2} + \frac{\omega \cos \omega}{\sin \omega}\right) \cdot F \end{array} \quad (168)$$

Le facteur  $F$  rend compte de la surface disponible à l'échange de matière, divisée par les caractéristiques de dispersion. Il est possible d'adimensionner  $F$ , mais seulement par une valeur identique pour les deux demi-canaux. En effet, c'est le poids relatif des facteurs  $F$  qui importe. En pratique, nous utiliserons le produit du coefficient de diffusion moléculaire avec la longueur caractéristique  $L$  du réseau au niveau macroscopique.

$$F_{ij} = \frac{D_{ij}^* S_{ij}}{L_{ij}} \quad \text{et} \quad F'_{ij} = \frac{D''_{ij} S'_{ij}}{L'_{ij}} \quad \text{où} \quad D''_{ij} = 1 + D'_{ij} \cdot D_{TA} \quad (169)$$

où  $D''$  est la dispersion normalisée par le coefficient de diffusion moléculaire alors que  $D'$  est la partie convective de la dispersion adimensionnée par la dispersion de Taylor-Aris.

### 1.3 Flux de soluté à l'interface pore/seuil

Pour déterminer les concentrations aux nœuds, nous devons écrire la conservation de la masse dans chaque pore, et donc exprimer le flux  $\Phi_{ij}$  de soluté entrant dans le pore  $i$  en provenance de son  $j^{\text{ième}}$  voisin. A cette fin, nous calculons le flux à l'entrée du seuil  $ij$ .

$$\Phi_{ij} = - \left( - \frac{d\bar{c}'_{ij}}{dx'_{ij}} \Big|_0 + Pe_{ij}^* \cdot C'_i \right) \cdot \frac{D_{ij}^* S_{ij}}{L_{ij}} \quad (170)$$

où la concentration à la jonction pore/canal (abscisse 0) est égale à celle du pore notée  $C'_i$ .

La dérivée en 0 dans l'expression (170) s'écrit en fonction des concentrations aux interfaces pore/seuil et seuil/seuil, notées respectivement  $C'_i$  et  $c'_{\text{int}}$  (cf. (162)). L'expression de cette dernière est ensuite développée (cf. (167)) pour avoir un résultat ne dépendant que des concentrations aux nœuds et des caractéristiques intrinsèques des seuils<sup>5</sup>. Cette présentation sera nécessaire pour déterminer la matrice de transport lors de la résolution numérique.

$$\Phi_{ij} = \bar{B}_{ij} C'_i + \bar{A}_{ij} \cdot \bar{c}'_{\text{int}} \quad \text{ou encore} \quad \Phi_{ij} = \varphi_{ij} C'_i + \psi_{ij} \cdot C'_I \quad (171)$$

Les composantes  $\varphi$  et  $\psi$  dépendent des propriétés des deux demi-canaux entre les pores  $i$  et  $I=I_{ij}$ . Ils sont donc eux-mêmes déduits de groupements propres à chaque seuil. Par analogie, avec le point précédent, ils seront notés  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$ .

$$\begin{aligned}
\varphi_{ij} &= \bar{B}_{ij} + \frac{\bar{A}_{ij} \cdot A_{ij}}{B_{ij} + B_{IJ}} & \text{et} & & \psi_{ij} &= \frac{\bar{A}_{ij} \cdot A_{IJ}}{B_{ij} + B_{IJ}} \\
& & & & & & & & & & (172) \\
& & & & \text{où} & & & & & & \\
\bar{A} &= A \cdot \exp(-Pe^*) & \text{et} & & \bar{B} &= -B - Pe^* \cdot F
\end{aligned}$$

## 1.4 Détermination des moments spatiaux dans un demi-canal

Nous verrons, dans un prochain chapitre, que les coefficients macroscopiques de l'équation du transport réactif seront, à l'échelle du réseau, déduits des moments spatiaux globaux du PNM. Pour exprimer ces quantités, nous devons connaître le moment d'ordre 0 de chaque élément et, selon la précision souhaitée, les moments d'ordres plus élevés. Par ailleurs, la déformation moyenne d'un élément est tirée, d'après les équations (87) et (108), de sa concentration, elle même dérivée du moment spatial  $m_0$ . C'est pourquoi l'objet de ce point sera la détermination des moments dans un demi-canal supposé cylindrique.

### 1.4.1 Moment $m_0$ et concentration moyenne

Le moment  $m_0$  est tout simplement égal au produit du volume et de la concentration moyenne du seuil notée  $C'_{ij}$ . Nous rappelons que  $C'$  indique le déséquilibre moyen adimensionné d'un élément entier du PNM.

$$m_0^{(i)} = \int_{ij} c' dr'^3 = C'_{ij} \cdot V'_{ij} \quad \text{avec} \quad C'_{ij} = \frac{1}{V'_{ij}} \int_{ij} c' dr'^3 = \frac{1}{L_{ij}} \int_0^{L_{ij}} \bar{c}'(x) dx = \int_0^1 \bar{c}'(x') dx' \quad (173)$$

$C'_{ij}$  n'est pas une variable indépendante, dans le sens où elle ne sera pas définie comme une inconnue du système matricielle. Cependant, nous aurons besoin de l'utiliser dans les équations à résoudre. Aussi, nous devons l'exprimer, à l'instar du flux  $\Phi$ , en fonction des concentrations aux nœuds.

$$\begin{aligned}
C'_{ij} &= b_{ij} C'_i + a_{ij} \cdot \bar{c}'_{int} & \text{ou encore} & & C'_{ij} &= \mu_{ij} C'_i + \nu_{ij} \cdot C'_I \\
\text{avec} & & & & & & & & & & (174) \\
\mu_{ij} &= b_{ij} + \frac{a_{ij} \cdot A_{ij}}{B_{ij} + B_{IJ}} & \text{et} & & \nu_{ij} &= \frac{a_{ij} \cdot A_{IJ}}{B_{ij} + B_{IJ}}
\end{aligned}$$

Les paramètres  $a$  et  $b$  (sans dimension) sont calculés en écrivant l'équation bilan du demi-canal<sup>6</sup>. Nous aurions pu aussi les déterminer en intégrant le profil longitudinal (161) ou (163).

$$a = -\frac{\bar{A} - B}{F \cdot PeDa'} \quad \text{et} \quad b = -\frac{A + \bar{B}}{F \cdot PeDa'} \quad (175)$$

Si  $PeDa'$  est nul (transport classique après adimensionnement), ce qui est le cas par exemple pour un réseau constitué de faisceaux de capillaires de taille uniforme, il faut revenir à l'étude du profil<sup>7</sup>. Pour ce cas,  $\Delta$  est nécessairement positif, et puisque  $PeDa' = -r_1 r_2$ , l'une au moins des deux racines du polynôme caractéristique est nulle.

$$Pe^* > 0 \quad (r_1 = 0) \quad a = \frac{\exp(-r_2)}{\exp(-r_2) - 1} + \frac{1}{r_2} \quad \text{et} \quad b = -\frac{1}{r_2} - \frac{1}{\exp(-r_2) - 1} \quad (176)$$

$$Pe^* < 0 \quad (r_2 = 0) \quad a = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{\exp(r_1) - 1} \quad \text{et} \quad b = \frac{\exp(r_1)}{\exp(r_1) - 1} - \frac{1}{r_1} \quad (177)$$



## 1.4.2 Moment $m_1$

Le centre de masse du soluté dans un demi-cylindre n'est généralement pas confondu avec le centre de l'élément. Cela signifie que, pour un repère dont l'origine coïncide avec le centre de la géométrie, le moment spatial  $m_1$  n'est pas nul. Or, nous montrerons qu'un développement au premier ordre des moments globaux nécessitera de connaître les moments locaux  $m_1$ . De la même manière, un développement au second ordre sera fonction des moments locaux  $m_2$ . En revanche, au vu des simplifications émises sur la topologie et la morphologie du réseau, il nous est apparu inutile de chercher une telle précision et seul  $m_1$  sera déterminé dans ce chapitre.

D'après la symétrie du système, nous savons qu'en régime asymptotique le centre de masse sera situé sur l'axe de révolution colinéaire au vecteur  $\mathbf{e}_x$  (pointant du pore adjacent vers le pore voisin). Puisque l'abscisse  $x$  vaudra 0 à l'interface pore/canal (pour rester cohérent avec les conventions précédentes), le centre de l'élément se situera à la moitié de la longueur.

$$\mathbf{m}_1^{(i)} = \int_{ij} c' \mathbf{r} dr'^3 = V'_{ij} \cdot L_{ij} \cdot \int_0^1 \bar{c}' \left( x' - \frac{1}{2} \right) dx' \cdot \mathbf{e}_x \quad (178)$$

Le moment  $m_1$  sera calculé par intégration par partie. Puisqu'il n'intervient pas lors de la résolution du champ de concentration, nous pouvons nous contenter de l'exprimer en fonction des constantes  $\alpha$  et  $\beta$  d'un demi-canal, elle-même fonction de la concentration à l'interface canal/canal déduite des concentrations aux nœuds (cf. (167)).

a) Cas  $\Delta > 0$

Le moment peut être exprimé à l'aide de deux expressions, chacune fonction d'une racine spécifique du polynôme caractéristique<sup>8</sup>. Elles sont nulles si leur racine tend vers 0.

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_1^{(i)} &= V'_{ij} \cdot L_{ij} \cdot [\Psi_1^{(i)} + \Psi_2^{(i)}] \cdot \mathbf{e}_x \\ \Psi_1^{(i)} &= \frac{\alpha}{r_1} \left[ \exp(r_1) \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{r_1} \right) + \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{r_1} \right) \right] \xrightarrow{r_1 \rightarrow 0} \frac{r_1}{12} \cdot \alpha \\ \Psi_2^{(i)} &= \frac{\beta}{r_2} \left[ \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{r_2} \right) + \exp(-r_2) \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \xrightarrow{r_2 \rightarrow 0} \frac{r_2}{12} \cdot \beta \end{aligned} \quad (179)$$

Dans l'éventualité où les deux racines tendent vers 0 ( $PeDa' \ll 1$  et  $Pe^* \ll 1$ ), à l'aide des expressions (162), nous retrouvons bien l'expression attendue pour le cas diffusif pur :

$$\mathbf{m}_1^{(i)} \rightarrow \frac{\bar{c}'_{int} - C'_i}{12} \quad \text{quand } PeDa' \rightarrow 0 \text{ et } Pe^* \rightarrow 0 \quad (180)$$

b) Cas  $\Delta < 0$

Pour obtenir la formule du moment  $\mathbf{m}_1$ , nous exploitons les similitudes entre l'intégration des ondes progressives et régressives<sup>9</sup> :

$$\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{e}_x = -V' \cdot L \cdot (PeDa')^{-1} \cdot \left[ \alpha \cdot \left[ \left( \Omega_1 - \frac{\Psi_1}{2} \right) - \left( \Omega_0 - \frac{\Psi_0}{2} \right) \right] + \beta \cdot \left[ \left( \Omega_0 + \frac{\Psi_0}{2} \right) - \left( \Omega_{-1} + \frac{\Psi_{-1}}{2} \right) \right] \right] \quad (181)$$

Les fonctions  $\Psi$ ,  $\bar{\Psi}$  et  $\Omega$  sont égales à :

$$\begin{aligned}
\Psi_{x'} = \Psi(x') &= \left[ \frac{Pe^*}{2} \cos(\omega x') + \omega \sin(\omega x') \right] \cdot \exp\left(\frac{Pe^*}{2} x'\right) \\
\bar{\Psi}_{x'} = \bar{\Psi}(x') &= \left[ \frac{Pe^*}{2} \sin(\omega x') - \omega \cos(\omega x') \right] \cdot \exp\left(\frac{Pe^*}{2} x'\right) \\
\Omega_{x'} = \Omega(x') &= x' \Psi(x') - \left( \frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2 \right)^{-1} \cdot \left( \frac{Pe^*}{2} \Psi(x') + \omega \bar{\Psi}(x') \right)
\end{aligned} \tag{182}$$

## 1.5 Méthode générale de résolution

Maintenant que nous savons résoudre le transport réactif dans un seuil, moyennant la connaissance de son équation macroscopique, il paraît bon, avant de s'attacher à l'équation de conservation aux nœuds, de rappeler l'ensemble de la méthode de résolution. La démarche sera explicitée de manière à reproduire fidèlement les étapes de calcul mises en œuvre dans le programme numérique.

### 1.5.1 Données du problème

Les données du problème sont les informations sur la structure du réseau, le champ des vitesses moyennes et les nombres adimensionnels microscopiques Péclet et Péclet-Damköhler. Ces deux derniers paramètres doivent être représentatifs de l'ensemble du système. Dans le modèle réseau, ils sont définis tels que :

$$PeDa = \frac{\kappa \cdot l}{D} \qquad Pe = \frac{\bar{v} l}{D} \tag{183}$$

La constante cinétique  $\kappa$  et le coefficient de diffusion moléculaire  $D$  sont supposés uniformes.  $l$  est la longueur caractéristique du niveau microscopique à l'échelle du réseau. Nous choisissons de la considérer égale au rayon moyen de la distribution de tailles des seuils. Enfin  $\bar{v}$  est la vitesse interstitielle du réseau (dans la direction principale de l'écoulement).

Les ingénieurs réservoirs ont néanmoins l'habitude de caractériser le milieu à l'aide de grandeurs moyennées à l'échelle de Darcy. C'est pourquoi nous proposons aussi de définir les nombres adimensionnels (183) en fonction de ces paramètres usuels :

$$PeDa = \frac{\kappa \sqrt{K/\Phi}}{D} \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\sigma}} \qquad Pe = \frac{v_D \cdot \sqrt{K/\Phi}}{D \cdot \Phi} \quad \text{avec} \quad v_D = \frac{KVP}{\mu} \tag{184}$$

où  $K$  et  $\Phi$  sont respectivement la perméabilité et la porosité du milieu et  $v_D$  la vitesse de Darcy en monophasique.  $\bar{\gamma}$  est la cinétique intrinsèque mesurée expérimentalement au sein de mélangeur pour une roche broyée et  $\bar{\sigma}$  la surface spécifique du milieu avant pulvérisation.

La perméabilité est effectivement facilement mesurable en laboratoire et peut être reliée au rayon hydraulique moyen  $l$ . Pour expliciter la relation entre ces deux grandeurs, différents modèles sont disponibles dont le plus simple reste, sans doute, le faisceau de tubes cylindriques identiques et parallèles. Par cette approche, nous obtenons cette estimation grossière<sup>10</sup> :

$$K = \frac{l^2 \Phi}{8} \quad \text{donc} \quad l \propto \sqrt{\frac{K}{\Phi}} \tag{185}$$

Nous soulignons qu'il ne faut pas confondre le nombre de Péclet microscopique (184) avec son homologue de l'échelle de Darcy, calculé, lui, à l'aide de la longueur de l'échantillon. D'autre part, les expressions (184) et (183) ne sont pas, bien entendu, égales. Mais il importe seulement que les nombres adimensionnels restent représentatifs du phénomène étudié pour fournir des ordres de grandeur corrects. Dans la suite, nous utiliserons l'expression (183), qui reste plus pratique tant que l'on travaille avec le modèle réseau.

### 1.5.2 Nombres adimensionnels locaux

Connaissant les nombres adimensionnels moyens, il est aisé d'en déduire leurs valeurs locales :

$$PeDa_{ij} = \frac{R_{ij}}{l} \cdot PeDa \quad Pe_{ij} = \frac{v_{ij}}{\bar{v}} \cdot \frac{R_{ij}}{l} \cdot Pe \quad (186)$$

Nous calculons alors les coefficients proportionnalité du transport macroscopique en fonction de  $PeDa_{ij}$  et  $Pe_{ij}$  comme illustré dans la précédente partie (cf. FIG. 7, FIG. 8 et FIG. 10).

$$\begin{aligned} \gamma'_{ij} &= \frac{\gamma_{ij}^*}{\gamma_{ij}} = f_{\gamma'}(PeDa_{ij}) & v'_{ij} &= \frac{v_{ij}^*}{v_{ij}} = f_{v'}(PeDa_{ij}) \\ D''_{ij} &= \frac{D_{ij}^*}{D} = 1 + D'_{ij} \cdot D''_{TA} = 1 + f_{D'}(PeDa_{ij}) \cdot f_{D''_{TA}}(Pe_{ij}) \end{aligned} \quad (187)$$

Puis, nous évaluons les nombres adimensionnels macroscopiques locaux de chaque constituant (cf. (155) et (33)).

$$PeDa_{ij}^* = \frac{L_{ij}^2}{D_{ij}''} \cdot \left[ \gamma'_{ij} \cdot \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \cdot PeDa_{ij} + \frac{1}{l^2} \cdot PeDa_v \right] \quad Pe_{ij}^* = \frac{v'_{ij}}{D_{ij}''} \cdot \frac{L_{ij}}{R_{ij}} \cdot Pe_{ij} \quad (188)$$

La surface spécifique est par défaut estimée à partir du rapport surface/volume de l'élément. Cependant, nous avons vu que pour mieux prendre en compte la morphologie et la fraction de la surface dédiée aux réactions, nous pouvons essayer de la caler empiriquement.

Les deux nombres adimensionnels macroscopiques (188) déterminés, la résolution du transport réactif dans une restriction est désormais possible. Il suffit, en effet, de calculer le discriminant et les racines du polynôme caractéristique associé à l'équation macroscopique (cf. (159), (160) et (163)), puis de calculer la concentration à la jonction des deux canaux (cf. (167)). Sont alors connus les flux aux interfaces pore/seuil (cf. (170)).

Nous pourrions alors résoudre le champ global de concentration. Puis nous en déduirions les coefficients macroscopiques globaux -i.e. à l'échelle du réseau- à l'aide des moments locaux (cf. (173) et (178)). Ils permettraient en particulier de déterminer la vitesse de déformation de la paroi (cf. (108)). Nous soulignons toutefois que, si nous avons choisi un adimensionnement différent pour les déformations, par exemple en les normalisant par le temps caractéristique de diffusion, nous aurions pu déterminer ces dernières sans avoir à estimer au préalable le coefficient réactif apparent à l'échelle du réseau. Cependant, nous nous éloignerions, dans ce cas, du temps caractéristique réel (cf. (19)).

### 1.5.3 Profil de concentration entre deux pores

Pour illustrer ces propos, nous avons représenté le profil de concentration, déterminé selon cette méthode, dans une restriction entre deux pores (cf. FIG. 31). Y figurent notamment les valeurs des

concentrations moyennes, de la concentration à l'interface, des flux entrant dans les pores, et des centres de masse. Ces derniers sont déduits des moments locaux en accord avec l'expression (40). La restriction est constituée de deux demi-canaux de longueurs identiques. Cependant le rayon du premier sera deux fois plus grand.

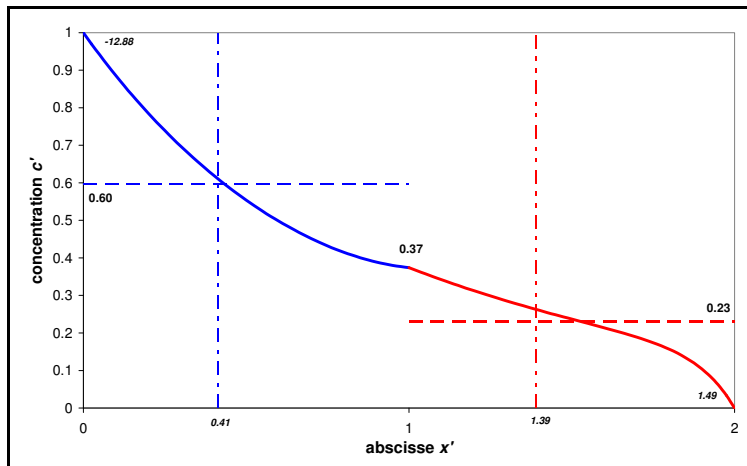


FIG. 31 Résolution du transport dans un canal complet  
 $PeDa'_1 = 4$  et  $Pe^*_1 = 2$  ---  $PeDa'_2 = 8$  et  $Pe^*_2 = -8$

La première partie présente un régime où la réaction est prépondérante par rapport à la convection, au contraire de la seconde. En effet,  $PeDa^*$  est inversement proportionnel au rayon alors que  $Pe^*$  est inversement proportionnel au carré de celui-ci. Par conséquent la première partie du profil est concave, la seconde convexe (cf. FIG. 30). En raison des réactions, une faible quantité de matière fournie par le pore amont est transmise à son voisin : le flux adimensionné passe de -12,88 à 1,49.

Pour terminer, soulignons que la différence entre la concentration moyenne et les concentrations locales est sûrement exagérée, puisque les conditions aux limites sont imposées indépendamment l'une de l'autre. Dans la réalité, les interactions *via* les flux de transport tendent à diminuer l'écart entre ces deux concentrations. Par conséquent, sauf si la réaction est fortement prépondérante devant le transport, le profil est généralement correctement approximé par la concentration moyenne.

## 2 Détermination du champ global de concentration

### 2.1 Écriture du système d'équations

Le système est composé de  $N$  équations de conservation de la masse (une pour chaque pore), que nous devons résoudre pour déterminer les  $N$  concentrations au nœud. S'ajoute toutefois une inconnue supplémentaire qui est la plus petite fréquence propre  $\Gamma$  du réseau. Cette fréquence gouvernera la relaxation du champ de concentration en régime asymptotique. Cette inconnue est contrainte par une nouvelle équation, découlant de la normalisation du champ.

#### 2.1.1 Équation de conservation au nœud

A défaut d'information sur le champ local de concentration, nécessairement complexe au confluent de différents chemins d'écoulement, nous considérerons le pore comme un mélangeur parfait et sa concentration sera supposée uniforme. Remarquons que nous avons supposé un profil purement radial pour estimer le coefficient réactif apparent. Aussi nous aurions pu continuer dans cette voie et définir une concentration au nœud potentiellement différente de la concentration à l'interface pore/seuil. Néanmoins, ceci entraînerait des calculs supplémentaires sans fondement physique. Finalement, nous pensons que cette approximation ne devrait pas accroître l'erreur commise lors de la résolution du transport.

Alors, d'après l'expression de la conservation locale de la masse (154), et grâce à la séparation des variables (156), le bilan global dans le pore  $i$  s'écrit :

$$\frac{(\gamma_i^* - \Gamma)L^2}{\bar{D}^*} \cdot V_i' C_i' = \sum_{j=1}^{n_i} \Phi'_{ij} \quad (189)$$

où  $V_i$  est le volume du pore  $i$ ,  $n_i$  le nombre de ses voisins et  $\Phi'_{ij}$  le flux adimensionné entrant dans  $i$  en provenance de son  $j^{\text{ième}}$  voisin (cf. (170)).

De cette formulation, nous en déduisons qu'un flux net entrant positif équivaut à une relaxation propre du pore plus rapide que la moyenne ( $\gamma_i^* > \Gamma$ ). Ce résultat découle simplement de la conservation des flux sur l'ensemble du réseau totalement périodique. Les pores qui ont un faible coefficient réactif apparent doivent fournir de la matière aux autres de sorte que l'ensemble du champ de concentration décroisse de manière homogène. Dans ce cas, nous avons trouvé le champ de concentration en régime asymptotique : à une normalisation près, il ne varie plus, ce qui le distingue du régime transitoire. Quant aux concentrations, un flux entrant négatif coïncide avec une concentration importante. En effet, côté diffusif, le gradient de concentration doit être, en moyenne, orienté vers l'extérieur, tandis que cela suppose, côté convectif, que l'apport des pores amont est inférieur à la quantité de matière sortant du pore considéré. En conclusion, ce sont bien les pores de grand diamètre, qui ont un coefficient réactif faible, qui présenteront les concentrations les plus élevées du réseau. Ceci justifie *a posteriori* la remarque selon laquelle les seuils et les petits pores se comporteront comme des "puits" puisque le coefficient réactif apparent moyen sera principalement contraint par les grands éléments.

En explicitant les concentrations des pores, et en normalisant par le coefficient de diffusion moléculaire  $D$  au lieu du coefficient de dispersion du réseau  $\bar{D}^*$  encore inconnu, la  $i^{\text{ème}}$  équation du réseau devient :

$$-V_i' \cdot \Gamma \cdot C_i' + \left( Pe Da_i^{\tilde{\infty}} V_i' - \sum_{j=1}^{n_i} \varphi'_{ij} \right) \cdot C_i' - \sum_{j=1}^{n_i} \psi'_{ij} C_{1ij}' = 0 \quad \text{où} \quad Pe Da_i^{\tilde{\infty}} = \frac{\gamma_i^* \cdot L^2}{D} \quad (190)$$

Cette équation est non linéaire en raison, notamment, du produit des deux inconnues  $\Gamma$  et  $C$ . Notons que  $\Gamma$  intervient aussi dans les coefficients  $\varphi$  et  $\psi$  (cf. (171)).

## 2.1.2 Contrainte liée à la normalisation des concentrations

Les concentrations sont normalisées par la concentration moyenne du réseau (cf. (22)). Ceci évite de converger vers la solution permanente trivialement nulle, pour au contraire chercher la solution asymptotique, caractérisée par un champ constant excepté une relaxation uniforme. Par conséquent, les inconnues normalisées  $C'_i$  sont contraintes par l'égalité suivante<sup>11</sup> :

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} (C'_{ij} - 1) \cdot V_{ij}' = 0 \quad (191)$$

où  $C'_{ij}$  est la concentration du canal de la cellule-unité  $i$  dans la direction  $j$ . Par extension, la concentration du pore  $C'_i$  (égale à celle du nœud) sera repérée par l'indice 0 lors des sommations.

Cette égalité suppose une normalisation par la concentration moyenne à l'instant  $t$  (cf. (87)). Il s'agira, dans un simulateur utilisant l'approche continue, de la concentration affectée à une maille.

Pour le système matriciel il paraît judicieux, à l'instar de l'équation (190), de regrouper les paramètres en facteur d'une même inconnue (ou, comme précédemment, du produit de ces inconnues). En appelant  $\mathbf{J}$  la matrice donnant la direction  $J$  du pore  $i$  dans le référentiel du pore  $I$ ,  $j^{\text{ième}}$  voisin de  $i$ , nous obtenons<sup>12</sup> :

$$\sum_{i=1}^N \left( V'_i + \sum_{j=1}^{n_i} \left( \mu_{ij} V'_{ij} + \nu_{I_j J_{ij}} V'_{I_j J_{ij}} \right) \right) \cdot C'_i = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V'_{ij} \quad (192)$$

## 2.2 Résolution du système

Nous sommes en présence d'un système non linéaire de  $N+1$  équations (conservations + contrainte de normalisation) à  $N+1$  inconnues ( $C'_I + I'$ ). Nous proposons de le résoudre par la méthode de Newton-Raphson.

### 2.2.1 Méthode de Newton-Raphson

Cette méthode est une des plus simples existantes pour trouver une racine d'un problème multidimensionnel, à condition qu'il soit possible d'évaluer les dérivées des fonctions. Cette méthode possède une convergence quadratique, *i.e.* le nombre de chiffres significatifs double à chaque itération. En revanche, elle peut ne pas converger si la supposition initiale est trop loin de la solution.

Supposons un système de  $N$  relations, fonction de  $N$  variables, que l'on cherche à annuler (Press *et al.*, 1992) :

$$\forall i \in [1; N] \quad F_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \quad (193)$$

Adoptons le symbolisme vectoriel et appelons  $\mathbf{x}$  le vecteur d'inconnues et  $\mathbf{F}(\mathbf{x})$  le vecteur image. Au voisinage de  $\mathbf{x}$ , chaque fonction  $F_i$  peut être développée en une série de Taylor tronquée au premier ordre.

$$F_i(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = F_i(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \delta x_j + o(\delta\mathbf{x}^2) \quad (194)$$

Les différentes dérivées partielles de l'équation sont collectées dans la matrice Jacobienne  $\mathfrak{J}$  :

$$\mathfrak{J}_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \quad (195)$$

Donc, en notation matricielle, l'équation (194) s'écrit :

$$\mathbf{F}(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \mathfrak{J} \cdot \delta\mathbf{x} + o(\delta\mathbf{x}^2) \quad (196)$$

Ainsi, en négligeant les termes du second ordre, et en cherchant à annuler  $\mathbf{F}(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x})$ , nous obtenons un système linéaire d'équations pour l'élément correctif  $\delta\mathbf{x}$ , que l'on résout par des techniques classiques telles que la méthode du gradient biconjugué déjà évoquée.

$$\mathfrak{J} \cdot \delta\mathbf{x} = -\mathbf{F}(\mathbf{x}) \quad (197)$$

La correction est alors ajoutée au vecteur d'inconnues et nous itérons jusqu'à la convergence.

$$\mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{x}_{\text{old}} + \delta\mathbf{x} \quad (198)$$

Remarquons que cette méthode ne donne, au mieux, qu'un zéro parmi tous les possibles. Qui plus est, rien ne garantit que ce zéro soit la plus proche solution de l'hypothèse initiale : tout dépend du gradient. Il est possible d'accroître la probabilité de convergence vers le zéro proche en relaxant les corrections proposées. En diminuant la longueur du pas, nous forçons le vecteur solution à suivre la "courbe"  $\mathbf{F}$ . En contrepartie, la solution peut être confinée autour d'un minimum local.

$$\mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{x}_{\text{old}} + \rho \delta \mathbf{x} \quad \text{avec} \quad 0 < \rho \leq 1 \quad (199)$$

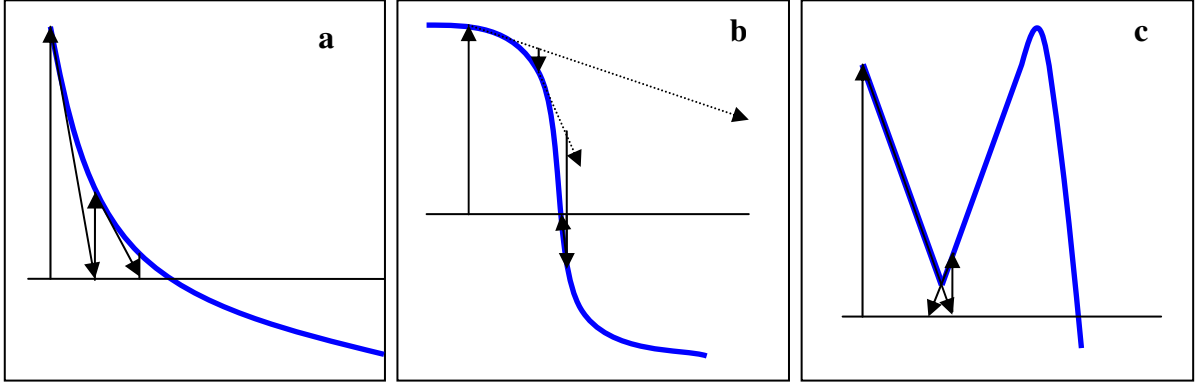


FIG. 32 *Interprétation géométrique de la méthode de Newton-Raphson*  
(a) convergence (b) convergence avec relaxation (c) divergence autour d'un minimum local

## 2.2.2 Écriture de la Jacobienne et du vecteur $\mathbf{F}(\mathbf{x})$

Supposons un champ de concentration et une fréquence  $\Gamma$ . Puisque nous n'avons *a priori* aucune indication sur le champ, nous proposons d'initialiser toutes les concentrations à la valeur moyenne adimensionnée, autrement dit 1.  $\Gamma$  est alors estimé à l'aide de l'expression (157).

Déterminons maintenant les coefficients de la Jacobienne pour le nœud  $i$ , en écrivant les dérivées partielles de l'équation de conservation (190). Afin d'accroître la rapidité de convergence, ces coefficients seront ensuite normés par le terme diagonal s'il est non nul (Press *et al.*, 1992).

$$F_i(C'_i, \Gamma') = -V'_i \cdot \Gamma' \cdot C'_i + \left( Pe Da_i^* V'_i - \sum_{j=1}^{n_i} \varphi'_{ij} \right) \cdot C'_i - \sum_{j=1}^{n_i} \psi'_{ij} C'_{I_{ij}} \quad (200)$$

$$\mathfrak{J}_{ii} = (Pe Da_i^* - \Gamma') \cdot V'_i - \sum_{j=1}^{n_i} \varphi'_{ij} \quad \mathfrak{J}_{ij} = -\psi'_{ij} \quad \mathfrak{J}_{i\Gamma} = -C'_i V'_i - \sum_{j=1}^{n_i} \left( \frac{\partial \varphi'_{ij}}{\partial \Gamma'} C'_i + \frac{\partial \psi'_{ij}}{\partial \Gamma'} C'_{I_{ij}} \right)$$

Nous faisons remarquer que, puisque les coefficients  $\varphi$  et  $\psi$  ne sont pas indépendants des inconnues du système, ils devront être redéterminés avant chaque nouvelle itération de l'algorithme de Newton-Raphson.

L'équation liée à la normalisation donne quant à elle (*cf.* (192)) :

$$F_{N+1} = \sum_{i=1}^N \left( V'_i + \sum_{j=1}^{n_i} (\mu'_{ij} V'_{ij} + \nu'_{I_{ij}J_{ij}} V'_{I_{ij}J_{ij}}) \right) \cdot C'_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V' e_{ij} \quad (201)$$

$$\mathfrak{J}_{N+1,i} = V'_i + \sum_{j=1}^{n_i} (\mu'_{ij} V'_{ij} + \nu'_{I_{ij}J_{ij}} V'_{I_{ij}J_{ij}}) \quad \mathfrak{J}_{N+1,\Gamma} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \left( \frac{\partial \mu'_{ij}}{\partial \Gamma'} V'_{ij} + \frac{\partial \nu'_{I_{ij}J_{ij}}}{\partial \Gamma'} V'_{I_{ij}J_{ij}} \right) \cdot C'_i$$

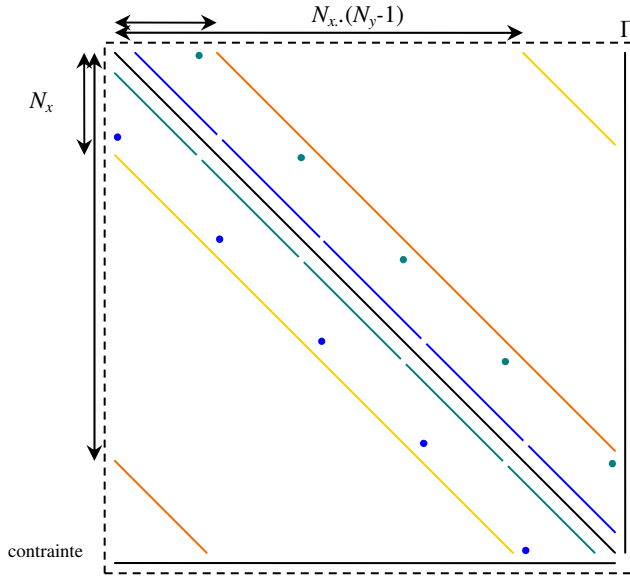


FIG. 33 Représentation graphique de la Jacobienne pour un réseau bidimensionnel (5\*5)

La partie classique de la Jacobienne (matrice  $N \times N$  où  $N = N_x \cdot N_y$  est le nombre de pores) traduit la conservation de la masse. Elle est globalement multidiagonale, hormis quelques singularités dues à la périodicité du réseau. *In fine* chaque ligne de cette partie possède, en deux dimensions, six coefficients non nuls (pore + 4 voisins +  $\Gamma$ ).

A cette partie, s'ajoutent une inconnue ( $\Gamma$ ) et une équation (normalisation) supplémentaires. Ceci a pour effet de grandement amenuiser la rapidité de convergence. En effet, une variation de la fréquence a un impact sur l'ensemble du réseau, tandis que toutes les concentrations sont contraintes par une même relation.

La Jacobienne étant très creuse, nous utiliserons les techniques de matrice réduite (cf. (152)).

### 2.2.3 Dérivées partielles par rapport à $\Gamma$

Le profil de concentration dans un demi-canal et toutes ses propriétés dérivées (flux, concentration moyenne, moment...) dépendent de la fréquence  $\Gamma$  de relaxation *via* le discriminant (159). C'est pourquoi nous avons besoin de connaître les dérivées partielles par rapport à  $\Gamma'$  pour exprimer la Jacobienne (cf. (200) et (201)). Celles des paramètres  $\varphi$ - $\psi$  et  $\mu$ - $\nu$  découlent aisément des dérivées partielles des groupements  $A$ - $B$ <sup>13</sup>.

Ci-dessous, nous dérivons par rapport à  $PeDa'$ , au lieu de  $\Gamma'$ , pour s'affranchir des questions de dimension :

$$\frac{\partial PeDa'_{ij}}{\partial \Gamma'} = \frac{-1}{D''_{ij}} \cdot \left( \frac{L_{ij}}{L} \right)^2 \quad (202)$$

Nous rappelons que  $D''$  est la dispersion du canal normalisée par la diffusion moléculaire (cf. (187)).

Pour un discriminant  $\Delta$  positif (cf. (168) et (169)),

$$\frac{\partial A'}{\partial PeDa'} = \frac{2A'}{\sqrt{\Delta}} \cdot \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{\Delta}} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\exp(-\sqrt{\Delta})}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \right]$$

$$\frac{\partial B'}{\partial PeDa'} = \frac{1}{\left( \exp(-\sqrt{\Delta}) - 1 \right) \cdot \sqrt{\Delta}} \cdot \left[ 2 \exp(-\sqrt{\Delta}) B' - F' \left( 1 - r_2 \exp(-\sqrt{\Delta}) \left( 2 - \frac{1}{r_2} \right) \right) \right] \quad (203)$$



Pour un discriminant négatif,

$$\frac{\partial A'}{\partial PeDa'} = \frac{1}{\sin \omega} \left( \frac{\cos \omega}{\sin \omega} - \frac{1}{\omega} \right) \cdot \exp\left(\frac{Pe^*}{2}\right) \cdot \frac{F'}{2} \quad \frac{\partial B'}{\partial PeDa'} = \left( \frac{\cos \omega}{\sin \omega} \left( \frac{\cos \omega}{\sin \omega} - \frac{1}{\omega} \right) + 1 \right) \cdot \frac{F'}{2} \quad (204)$$

### 3 Algorithmes

L'étude du transport d'un soluté réactif s'articule autour de deux tâches : la résolution du transport proprement dit, qui consiste à déterminer le champ de concentration dans le réseau, et le calcul des modifications de structure potentiellement causées par les réactions. Certains modèles, particulièrement en catalyse où les réactions sont réversibles (Rieckmann et Keil, 1997), ne tiennent compte que du premier point et fonctionnent donc à géométrie fixée. L'objectif est alors d'obtenir les concentrations en régime permanent, pour *in fine* prévoir le taux de réaction global d'une espèce et évaluer des rendements catalytiques.

La méthode de résolution que nous proposons a été explicitée dans les paragraphes précédents et est schématisée dans la figure FIG. 35. Rappelons seulement que nous nous interdisons d'avoir des concentrations adimensionnées négatives (à la fois précipitation et dissolution dans le réseau) pour que l'homogénéisation qui suit garde un sens. Aussi, lors de la résolution par la méthode de Newton-Raphson, nous utiliserons des coefficients de relaxation, afin de converger vers la solution positive. Toutefois, il s'est avéré contre-productif de relaxer dès que la concentration d'un élément était négative. En effet, nous avons remarqué que très souvent, le "Newton" retrouvait sa positivité lors des dernières itérations. En effet, les concentrations sont généralement que faiblement inférieures à 0. C'est pourquoi la relaxation ne sera effectuée que lorsque le nombre de concentrations négatives augmente.

Outre les critères propres à l'algorithme (minimisation de l'erreur sur  $F$  évaluée à l'aide de la norme  $N_2$ , jusqu'à une valeur inférieure généralement à  $10^{-12}$ ), la solution proposée sera retenue si elle vérifie trois conditions :

- aucune concentration négative,
- concentration moyenne égale à 1, plus ou moins une certaine tolérance (*cf.* (192)),
- fréquence propre égale à la moyenne des coefficients réactifs apparents pondérés par les quantités (*cf.* (157)).

Cette dernière contrainte s'assure de la conservation des flux. Quant à la précédente, elle est primordiale pour la fiabilité des dissolutions et précipitations qui reposent implicitement sur cette normalisation. Pour cette raison, un critère de convergence globale n'est pas suffisant et il faut vérifier plus finement l'erreur sur la dernière équation du système, sans pour autant choisir la norme  $N_\infty$  (égale au maximum des écarts absolus) qui serait trop contraignante. Il se peut en effet que, localement, la conservation des flux soit non vérifiée, en particulier pour des concentrations faibles pour lesquelles l'erreur numérique n'est plus négligeable.

En ce qui concerne l'étude de l'impact du  $CO_2$  sur l'injectivité, nous souhaitons aussi calculer l'épaisseur des couches de dépôt ou de dissolution afin d'estimer leurs conséquences sur les propriétés pétrophysiques du milieu. Les lois  $K-\Phi$  que nous proposerons sont normées par la perméabilité et la porosité initiales. La précision des courbes est fonction de la différence de ces propriétés entre deux points successifs, différence elle-même contrainte par le pas de temps. Comme il n'est pas possible de connaître *a priori* le pas à appliquer pour avoir une variation de  $K$  ou de  $\Phi$  désirée, celui-ci est modifié

de manière itérative. A chaque itération, le nouveau pas de temps est estimé selon une loi proportionnelle à l'écart à la consigne (cf. (205)). Nous diminuons le pas de temps si les variations sont trop importantes et inversement. La boucle de rétroaction ainsi créée est stable : nous sommes assurés de converger, même si la rapidité de convergence n'est pas optimale. Il n'existe en effet aucune raison pour que le lien entre le pas de temps et les variations de perméabilité et de porosité soit linéaire.

$$\text{Avec } \Delta_K = \frac{K_{t+\delta t} - K_t}{K_0} \text{ et } \Delta_\Phi = \frac{\Phi_{t+\delta t} - \Phi_t}{\Phi_0}, \quad \delta t \leftarrow \delta t \cdot \frac{\Delta_{consigne}}{\text{Max}(\Delta_K; \Delta_\Phi)} \quad (205)$$

équivalent au voisinage de  $\Delta_{consigne}$  à  $\delta t \leftarrow \delta t \cdot [1 - (\text{Max}(\Delta_K; \Delta_\Phi) - \Delta_{consigne})]$

Une fois le pas de temps trouvé, *i.e.* dès que l'écart à la consigne est inférieur à une valeur  $\varepsilon$  fixée par l'utilisateur, nous enregistrons les modifications de structure (cf. FIG. 36). Nous pouvons dès lors résoudre le transport avec cette nouvelle géométrie.

Comme nous l'avons laissé entendre, l'algorithme de résolution du transport réactif développé est un processus "step by step". La partie transport (écoulement inclus) est résolue à géométries constantes et les modifications de structure poreuse sont déterminées à concentrations constantes. Les deux modules sont reliés par une discrétisation explicite du phénomène. Par conséquent, pour obtenir un point de la loi  $K-\Phi$ , chaque module ne sera appelé qu'une seule fois (cf. FIG. 34). Ceci est possible sous l'hypothèse de quasi-statisme uniquement.

Les courbes n'ont pas été tracées jusqu'au seuil de percolation, mais pour une variation de perméabilité et de porosité jugée raisonnable, sans quoi le programme aurait risqué de diverger. Par ailleurs, au cours de la simulation, les valeurs de Péclet-Damköhler et de Péclet moyens varient normalement puisque la géométrie change. Pour avoir une loi  $K-\Phi$  représentative d'un régime donné, nous pouvons artificiellement fixer la valeur de  $PeDa$  et  $Pe$  en modifiant les constantes  $\kappa$  et  $D$ .

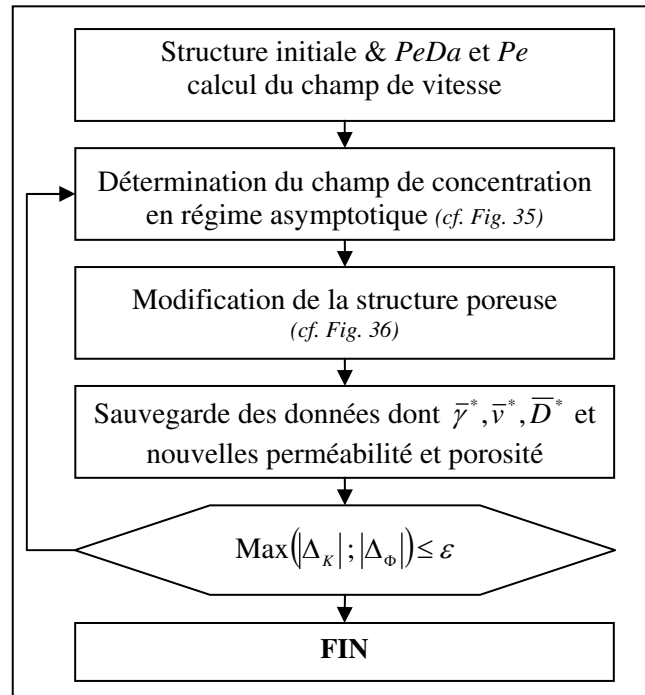


FIG. 34 Algorithme général du transport réactif

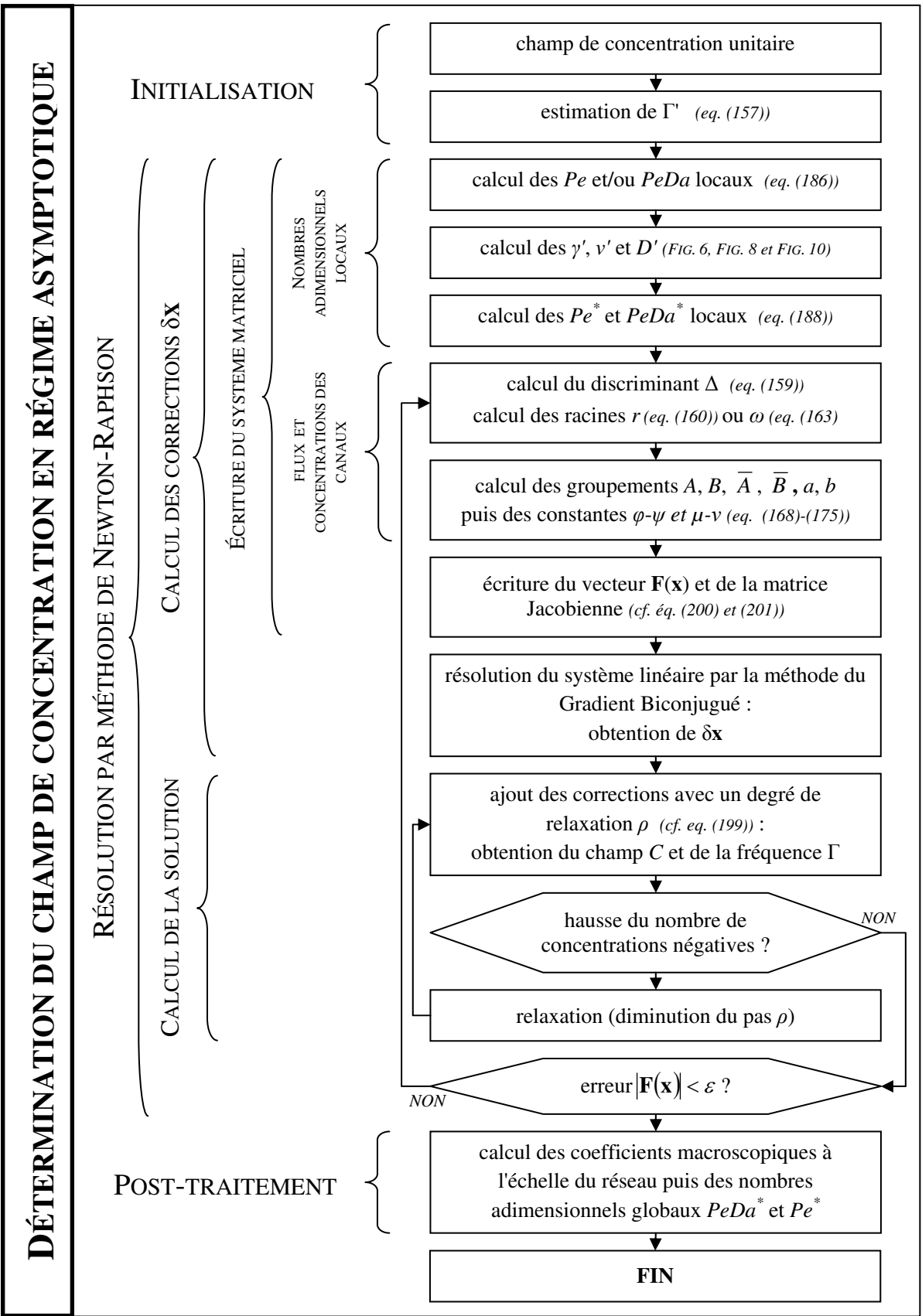


FIG. 35 *Algorithme de transport réactif sans changement de géométries*

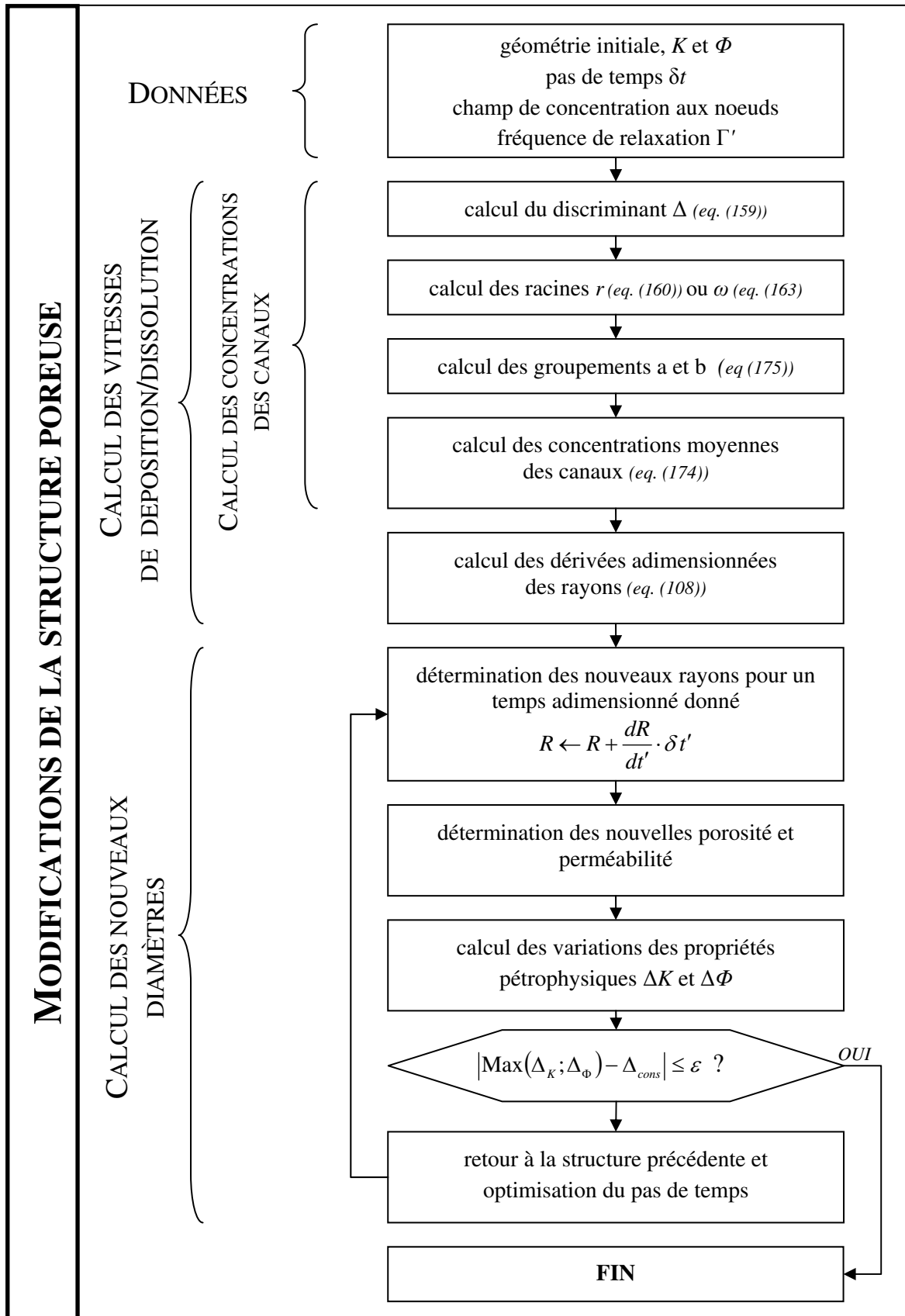


FIG. 36 Algorithme du changement de géométrie induit par le transport réactif

# Coefficients macroscopiques du transport

---

Nous avons vu que les propriétés du transport sont modifiées par les réactions surfaciques et nous avons pris soin de correctement rendre compte de ces spécificités à l'échelle du pore pour obtenir un champ de concentration fiable à l'échelle du réseau. A l'échelle de la carotte, nous devons déterminer, de même, les coefficients de proportionnalité  $\bar{\gamma}'$ ,  $\bar{v}'$  et  $\bar{D}'$  qui pourront être transmis, en tant que données, à un modèle utilisant l'approche du *continuum*. Ces paramètres du transport dépendront du type de roche (topologie, géométrie) et des régimes d'écoulements réactifs (nombres de Péclet et Damköhler). Ainsi, pour une structure donnée, le modèle du réseau de pores s'avère un outil simple et efficace pour effectuer le changement d'échelle du transport réactif.

## 1 Théorie et méthodes

Il a été démontré que les coefficients de l'équation macroscopique du transport (30), valide quelle que soit l'échelle d'observation, pouvaient être exprimés à l'aide de la dérivée temporelle des moments (*cf.* (44)). Nous déterminerons donc les paramètres du transport en dérivant l'expression des moments globaux  $\mathbf{M}$  du réseau, calculés en fonction des moments locaux  $\mathbf{m}$  d'un élément. Nous chercherons uniquement leur valeur asymptotique, comme à l'échelle du pore. La théorie développée ici repose sur quatre hypothèses :

- Les coefficients macroscopiques de chaque capillaire sont estimés en considérant ce dernier comme infini (effets de bords négligés).
- Le corps du pore agit comme un mélangeur parfait (concentration uniforme), excepté lors du calcul de son coefficient réactif apparent où nous supposons un profil radial (*cf.* (115)).
- La dispersion au cœur du pore (nœud) est supposée égale à la diffusion moléculaire.
- Puisque nous ne savons pas estimer la vitesse dans les pores, nous distinguerons la vitesse interstitielle (totale) de la vitesse interstitielle des canaux. Nous supposons alors que le rapport entre la vitesse du centre de masse du soluté et la vitesse interstitielle est indépendant du choix de calcul de cette dernière, que l'on considère l'ensemble des pores ou seulement leurs restrictions.

### 1.1 Calcul des moments globaux

L'intégration de la concentration sur le réseau peut être effectuée par une sommation discrète, basée sur l'indexation dynamique des voisins précédemment évoquée<sup>14</sup> :

$$M_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0 \binom{i}{j} \quad (206)$$

Appelons maintenant  $\mathbf{R}_{ij}$  le centre de gravité du volume  $ij$ .  $\mathbf{m}_1$  est le moment local du canal dans son référentiel centré (*cf.* (178)). Le moment local du pore est nul suite à l'hypothèse de concentration uniforme. Le moment global  $\mathbf{M}_1$  vaut alors<sup>15</sup> :

$$\mathbf{M}_1 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0^{(i)} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \mathbf{m}_1^{(i)} \quad (207)$$

En ne considérant que le premier terme, nous avons une approximation à l'ordre 0 du moment. Le second terme permet d'obtenir l'expression exacte. Il indique que le centre de masse du soluté ne coïncide pas nécessairement avec le centre de gravité si la concentration n'est pas uniforme dans l'élément.

De la même manière, nous déterminons le moment  $\mathbf{M}_2$ <sup>16</sup>. Le second terme fournit une approximation à l'ordre 1, le troisième à l'ordre 2. Il est envisagé de le négliger car le carré des positions  $\mathbf{r}$  à l'intérieur d'un élément est très inférieur au carré des positions  $\mathbf{R}$  à l'échelle du réseau.

$$\mathbf{M}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0^{(i)} \cdot \mathbf{R}_{ij}^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \text{sym}(\mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{m}_1^{(i)}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \mathbf{m}_2^{(i)} \quad (208)$$

Le symbole *sym* indique la partie symétrique d'une matrice. En particulier, pour la multiplication tensoriel de deux vecteurs,  $2 \text{sym}(\mathbf{ab}) = \mathbf{ab} + \mathbf{ba}$ .

D'un point de vue pratique, pour effectuer la sommation sur l'ensemble du réseau, il faut un référentiel unique. La position du canal est donnée en fonction de celle du nœud :

$$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_{i0} + \frac{d_{i0} + L_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} \quad (209)$$

où  $\mathbf{e}_{ij}$  est le vecteur qui pointe du nœud  $i$  vers le canal  $ij$ ,  $d_{i0}$  est le diamètre du corps du pore  $i$  et  $L_{ij}$  la longueur du demi-canal.

Le vecteur  $\mathbf{e}_{ij}$ , qui intervient aussi implicitement dans les moments locaux d'ordre supérieur ou égal à 1, doit être projeté sur les axes du réseau. Ce vecteur est indépendant du nœud  $i$  pour un réseau régulier. Ci-dessous sont mentionnées les valeurs de ces projections  $\theta_j^x$   $\theta_j^y$   $\theta_j^z$  pour un réseau tridimensionnel selon l'orientation choisie.

Tableau 4 *Coordonnées du vecteur  $\mathbf{e}_{ij}$  dans le référentiel d'un réseau régulier*

<b>0°</b>	<i>canal 1</i>	<i>canal 2</i>	<i>canal 3</i>	<i>canal 4</i>	<i>canal 5</i>	<i>canal 6</i>
<i>axe x</i>	1	0	-1	0	0	0
<i>axe y</i>	0	1	0	-1	0	0
<i>axe z</i>	0	0	0	0	1	-1

<b>45°</b>	<i>canal 1</i>	<i>canal 2</i>	<i>canal 3</i>	<i>canal 4</i>	<i>canal 5</i>	<i>canal 6</i>
<i>axe x</i>	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0
<i>axe y</i>	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0
<i>axe z</i>	0	0	0	0	1	-1

## 1.2 Définition et calcul de la vitesse interstitielle

Avant d'exprimer les coefficients macroscopiques à l'échelle du réseau, il est utile de rappeler les définitions de la vitesse interstitielle pour éviter certains écueils lorsque nous chercherons à la déterminer dans le modèle réseau.

Rappelons tout d'abord que la vitesse interstitielle n'est pas égale à la moyenne des vitesses parcourant chaque canal. Il faut tenir compte en effet de l'inclinaison et procéder à une sommation vectorielle (cf. modèle de Saffman). La vitesse interstitielle est alors égale à la norme du vecteur.

$$\bar{\mathbf{v}} = \bar{v}_x \mathbf{e}_x + \bar{v}_y \mathbf{e}_y + \bar{v}_z \mathbf{e}_z \quad \text{et} \quad \bar{v} = \|\bar{\mathbf{v}}\| \quad (210)$$

Toutefois, en supposant que le gradient de pression macroscopique coïncide avec l'axe  $x$ , il a été démontré (Saffman, 1959) que les composantes moyennes selon les deux autres axes perpendiculaires sont nulles. Ainsi, la vitesse moyenne interstitielle est égale à sa composante dans la direction principale de l'écoulement.

Concrètement, la vitesse interstitielle du fluide dans une tranche de milieu poreux  $L_y L_z$  perpendiculaire à  $x$  et d'épaisseur infinitésimale est égale à l'intégrale des vitesses suivant  $x$  de chaque particule fluide divisée par la surface totale  $S$  des vides interceptés. La sommation des vitesses projetées étant égale aussi au débit, on retrouve le fait que la vitesse interstitielle est égale à la vitesse de Darcy  $v_D$  divisée par la porosité  $\varepsilon$  de la surface.

$$\bar{v}(x) = \frac{\int (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_x) \cdot ds}{S(x)} = \frac{v_D}{\varepsilon(x)} \quad \text{avec} \quad \varepsilon(x) = \frac{S(x)}{L_y L_z} \quad (211)$$

Si maintenant on considère la moyenne des vitesses interstitielles sur l'ensemble du milieu, on montre que celle-ci est bien égale à la composante sur  $x$  de la vitesse du centre de masse :

$$\bar{v} = \frac{\int_{L_x} \bar{v}(x) \cdot S(x) \cdot dx}{\int_{L_x} S(x) \cdot dx} = \frac{\int_{L_x} \int (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_x) \cdot ds dx}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_x \quad (212)$$

où  $V$  est le volume total de l'espace poral.

Comme le débit  $Q$  est conservé pour un fluide incompressible, la vitesse interstitielle ainsi calculée vaut la vitesse de Darcy divisée par la porosité  $\Phi$  du milieu.

$$\bar{v} = \frac{\int Q(x) \cdot dx}{V} = \frac{Q \cdot L_x}{\Phi \cdot L_x L_y L_z} = \frac{v_D}{\Phi} \quad (213)$$

Dans le modèle réseau, une section n'intercepte pas aléatoirement le milieu poral mais seulement les restrictions. Aussi, la porosité de la surface n'est pas égale à la porosité du milieu même si ce dernier est supposé homogène. Il faut donc garder à l'esprit que la vitesse du fluide calculée sur une telle section ne sera pas égale à la vitesse du centre de masse et ne vérifiera pas non plus la relation usuelle avec la vitesse de Darcy. C'est pourquoi nous veillerons à calculer la vitesse interstitielle en sommant sur le réseau tout entier.

D'après l'équation (212), la vitesse interstitielle peut être déterminée en distinguant le terme dû aux pores et celui dû aux canaux. Ils seront respectivement notés  $\bar{v}_p$  et  $\bar{v}_c$ .

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V} \bar{v}_p + \frac{V_c}{V} \bar{v}_c \quad \text{avec} \quad \bar{v}_c = \frac{1}{V_c} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} V_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_x \quad \text{et} \quad \bar{v}_p = \frac{1}{V_p} \sum_{i=1}^N V_{i0} \cdot \mathbf{v}_{i0} \cdot \mathbf{e}_x \quad (214)$$

où  $V_c$  et  $V_p$  sont les volumes totaux des canaux et des pores respectivement ( $V = V_p + V_c$ )

Intéressons nous tout d'abord à la vitesse interstitielle des canaux  $\bar{v}_c$ . Pour la calculer, nous devons être en mesure d'évaluer la composante suivant  $x$  de la vitesse d'un canal dont la valeur moyenne  $v_{ij}$  sera déterminée à partir de la loi de Poiseuille.

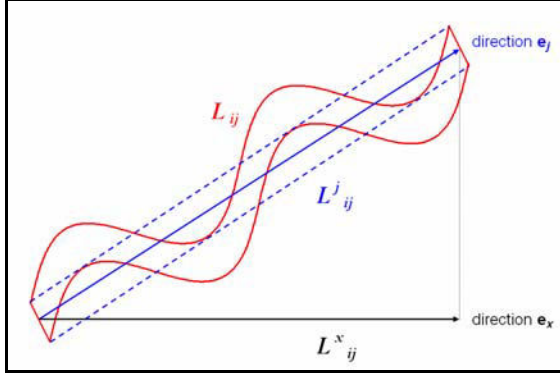


FIG. 37 Longueur du canal et ses projections

Pour cela, nous utilisons l'intégrale curviligne le long du canal. Celui-ci ayant une section droite de surface constante  $S_{ij}$ , la moyenne fait intervenir la tortuosité  $\tau_{ij}$ , définie comme le rapport entre la longueur hydraulique  $L_{ij}$  du demi-canal et la distance entre ses deux extrémités  $L^j_{ij}$ , déduite de la longueur de périodicité du réseau. Puis, nous considérons dans quelle mesure ce canal participe à l'avancement du fluide dans la direction  $\mathbf{e}_x$  de l'écoulement en utilisant sa projection  $\theta_{ij}^x$ , encore notée  $\theta_j^x$  pour un réseau régulier (cf. Tableau 4).

$$\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_x = \frac{1}{V_{ij}} \int_{ij} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_x) \cdot ds dx = \frac{S_{ij}}{V_{ij}} \int_0^{L_{ij}} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_x) dl = \frac{v_{ij}}{L_{ij}} \int_0^{L_{ij}} (d\mathbf{l} \cdot \mathbf{e}_x) = \frac{v_{ij}}{L_{ij}} L^x_{ij} = v_{ij} \cdot \frac{\theta_{ij}^x}{\tau_{ij}} \quad (215)$$

avec  $\theta_{ij}^x = \frac{L^x_{ij}}{L^j_{ij}} \leq 1$  et  $\tau_{ij} = \frac{L_{ij}}{L^j_{ij}} \geq 1$

où  $L^x_{ij}$  est le résultat de la projection sur  $x$  de la longueur  $L^j_{ij}$  du capillaire.

Il apparaît que, plus le canal est tortueux, moins sa vitesse utile, *i.e.* celle responsable de l'avancement du fluide dans sa direction principale  $\mathbf{e}_j$ , est importante. De même, le canal ne participe que faiblement à l'écoulement s'il est peu colinéaire à la direction principale du fluide. En conclusion,

$$\bar{v}_c = \frac{1}{V_c} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} V_{ij} \cdot \frac{\theta_{ij}^x}{\tau_{ij}} \cdot v_{ij} \quad (216)$$

Reste normalement à évaluer la vitesse interstitielle des pores. Bien que celle-ci soit négligeable par rapport à celle des canaux en raison d'une résistance hydraulique beaucoup plus faible (variation en  $d^4$ ), il s'est avéré que le terme de la somme (214) ne pouvait être omis, en raison de l'importance du volume des pores dans l'espace poral, sans commettre une erreur égale à environ 10% pour les milieux poreux considérés. Ce terme a été estimé indirectement en retranchant la vitesse interstitielle des canaux calculée à l'aide de l'équation (216) à la vitesse interstitielle totale estimée à l'aide de la vitesse de Darcy (cf. (213)). Il n'existe pas en effet d'évaluation directe, basée sur une sommation des vitesses des pores, car ces dernières ne peuvent être connues de manière simple en raison des connectivités. Ceci entraînera quelques difficultés lorsque que nous chercherons à évaluer l'impact des réactions surfaciques sur le terme convectif.

### 1.3 Détermination des coefficients macroscopiques

En régime asymptotique, le coefficient réactif apparent moyen est la moyenne pondérée par les quantités des coefficients réactifs de chaque élément. En raison de la périodicité, il a été aussi démontré qu'il était égal à la fréquence propre de relaxation du système (cf. (157)).



$$\bar{\gamma}^* = \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \gamma_{ij}^* \cdot m_0(i) \quad (217)$$

Le déplacement du centre de masse du système est dû, d'une part à l'écoulement, et d'autre part à l'hétérogénéité des réactions apparentes. L'étude locale a montré que ces hétérogénéités découlaient de la distribution de tailles de pores. A l'aide des expressions (44) et (207), nous avons en effet<sup>17</sup> :

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0(i) \cdot \mathbf{v}_{ij}^* - \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} (\gamma_{ij}^* - \bar{\gamma}^*) \cdot (m_0(i) \cdot \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{m}_1(i)) \quad (218)$$

La partie convective de la vitesse du soluté (premier terme de la somme précédente) est calculée en considérant l'ensemble des vides (pore compris car la sommation commence à  $j$  égal 0). Or dans le modèle réseau, seule la vitesse des canaux est connue précisément. Nous supposons alors que le rapport entre la vitesse moyenne du soluté due à la convection et celle du fluide reste constant que l'on considère seulement les canaux ou l'ensemble du milieu poral. Par conséquent,

$$\frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0(i) \cdot \mathbf{v}_{ij}^* = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_c} \cdot \frac{1}{M_{0c}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} m_0(i) \cdot \mathbf{v}_{ij}^* \quad (219)$$

où  $M_{0c}$  est la quantité de soluté contenue dans les canaux.

Les composantes vectorielles dans chaque canal sont reliées à leur vitesse moyenne de Poiseuille en utilisant la tortuosité et les projections comme illustré dans le paragraphe consacré à la vitesse interstitielle.

En résumé, en injectant les relations (219) dans l'expression (218),

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{v}}^* &= \frac{1}{M_{0c}} \frac{\bar{v}}{\bar{v}_c} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \mathbf{v}_{ij}^* \cdot m_0(i) \\ &\quad - \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} (\gamma_{ij}^* - \bar{\gamma}^*) \cdot (m_0(i) \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{m}_1(i)) \end{aligned} \quad (220)$$

En l'absence de réaction, la vitesse moyenne du soluté vaut simplement la moyenne pondérée des vitesses de chaque capillaire, soit la vitesse interstitielle, encore appelée vitesse du front. Pour terminer, nous faisons remarquer que, bien entendu,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  est indépendant du choix de l'origine des vecteurs positions macroscopiques  $\mathbf{R}_{ij}$ . Cela se prouve facilement en utilisant la transitivité de l'espace vectoriel et en sortant le vecteur constant de la somme, cette dernière s'annulant suite à la définition (217) du coefficient réactif apparent moyen.

La dispersion globale résulte des dispersions locales (microdispersion) et de la convection (macrodispersion) auxquelles s'ajoutent les réactions apparentes à l'échelle globale. Celles-ci diminuent la dispersion en réduisant les flux de soluté transmis et donc en confinant celui-ci (dispersion négative). Les relations (44), (208) et (219) conduisent effectivement à l'expression suivante<sup>18</sup> :

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{D}}^* &= \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \mathbf{D}_{ij}^* \cdot m_0(i) \\ &\quad + \frac{1}{M_{0c}} \frac{V_c}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \text{sym}((\mathbf{v}_{ij}^* - \bar{\mathbf{v}}^*) \cdot (m_0(i) \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{m}_1(i))) \\ &\quad - \frac{1}{2M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} (\gamma_{ij}^* - \bar{\gamma}^*) \cdot (m_0(i) \mathbf{R}_{ij}^2 + 2 \text{sym}(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{m}_1(i)) + \mathbf{m}_2(i)) \end{aligned} \quad (221)$$

## 1.4 Dédution des coefficients de proportionnalité

Les définitions précédentes sont fonction des paramètres macroscopiques du transport alors que nous souhaitons déterminer leur déviation par rapport au cas non réactif. Ces coefficients de proportionnalité seront l'information pertinente à transmettre au simulateur de transport à l'échelle du réservoir (*cf.* (33)).

A l'échelle du pore, nous avons défini l'efficacité de réaction  $\gamma'$  comme le rapport entre la réaction apparente  $\gamma^*$  tenant compte de la non uniformité du champ de concentration et la cinétique intrinsèque  $\gamma_s$  estimée en supposant un mélange parfait. Nous définissons de même  $\bar{\gamma}'$  l'efficacité de réaction moyenne à l'échelle du réseau :

$$\bar{\gamma}' = \frac{\bar{\gamma}^*}{\bar{\gamma}_s} = \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \gamma'_{ij} \cdot \frac{\sigma_{ij}}{\bar{\sigma}} \cdot m_0^{(i)} \quad (222)$$

où  $\sigma_{ij}$  et  $\bar{\sigma}$  sont respectivement la surface spécifique de l'élément  $ij$  et celle du réseau. Nous rappelons qu'en supposant la constante de vitesse  $\kappa$  uniforme sur le PNM (qui constitue un VER) :

$$\bar{\gamma}_s = \kappa \bar{\sigma} \quad \text{et} \quad \gamma_{s_{ij}} = \kappa \sigma_{ij} \quad (223)$$

Nous normalisons la vitesse moyenne du soluté par la vitesse moyenne interstitielle du fluide. En l'absence de réaction, ces deux vitesses sont égales et la composante suivant  $x$  du rapport  $\bar{\mathbf{v}}'$  vaut 1. Contrairement au capillaire, le nombre de Péclet (23) intervient dans l'expression du rapport (224) en raison de la présence d'un second terme reflétant le déplacement du centre de masse par réaction différentielle. Cette composante, indépendante de l'écoulement, a un poids relatif important à faible  $Pe$  (tendance inversement proportionnelle à  $Pe$ ).

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{v}}' &= \frac{1}{M_{0c}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} v'_{ij} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ij}}{\bar{v}_c} \cdot m_0^{(i)} \\ &\quad - \frac{\bar{\sigma}}{M_0} \frac{PeDa}{Pe} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \left( \gamma'_{ij} \cdot \frac{\sigma_{ij}}{\bar{\sigma}} - \bar{\gamma}' \right) \cdot \left( m_0^{(i)} \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{m}_1^{(i)} \right) \end{aligned} \quad (224)$$

Le coefficient de dispersion est adimensionné par le coefficient de diffusion moléculaire. Nous ne pourrions l'adimensionner par la dispersion classique, comme pour le capillaire, qu'*a posteriori*, une fois calculée numériquement sa valeur pour  $PeDa$  nul. Nous réservons la notation  $D'$  (*cf.* (187)) à ce second cas, car il s'agira alors du correctif à utiliser dans le simulateur réservoir.

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{D}}'' &= \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \mathbf{D}''_{ij} \cdot m_0^{(i)} \\ &\quad + \frac{1}{M_{0c}} \frac{Pe}{l} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \text{sym} \left( \left( v'_{ij} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ij}}{\bar{v}_c} - \bar{\mathbf{v}}' \right) \cdot \left( m_0^{(i)} \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{m}_1^{(i)} \right) \right) \\ &\quad - \frac{1}{2M_0} \cdot \frac{\bar{\sigma} \cdot PeDa}{l} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \left( \gamma'_{ij} \cdot \frac{\sigma_{ij}}{\bar{\sigma}} - \bar{\gamma}' \right) \left( m_0^{(i)} \mathbf{R}_{ij}^2 + 2\text{sym}(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{m}_1^{(i)}) + \mathbf{m}_2^{(i)} \right) \end{aligned} \quad (225)$$

Pour calculer la somme des dispersions normalisées  $\mathbf{D}''$ , nous devons exprimer ces matrices dans une base unique du réseau. Il nous faut donc déterminer la matrice de passage  $\mathbf{P}$  entre les deux bases. Toutefois, comme la dispersion microscopique d'un capillaire est nulle dans les directions

perpendiculaires à l'axe du cylindre en régime asymptotique (en raison de l'imperméabilité des parois), il suffit d'exprimer le vecteur de l'axe  $\mathbf{e}_j$  en fonction des vecteurs  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  et  $\mathbf{e}_z$ . Or nous connaissons les projections de ce vecteur dans cette base (cf. Tableau 4). Ainsi, puisque l'inverse de la matrice de passage entre deux bases orthogonales est sa matrice symétrique, la microdispersion du capillaire s'exprime de la manière suivante dans le référentiel du réseau :

$$\mathbf{D}_{ij}'' = \begin{matrix} & \begin{matrix} e_x & e_y & e_z \end{matrix} \\ \begin{matrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{matrix} & \begin{matrix} D_{ij}'' \cdot \theta_{ij}^x \theta_{ij}^x & & \\ D_{ij}'' \cdot \theta_{ij}^x \theta_{ij}^y & D_{ij}'' \cdot \theta_{ij}^y \theta_{ij}^y & \\ D_{ij}'' \cdot \theta_{ij}^x \theta_{ij}^z & D_{ij}'' \cdot \theta_{ij}^y \theta_{ij}^z & D_{ij}'' \cdot \theta_{ij}^z \theta_{ij}^z \end{matrix} \end{matrix} \quad (226)$$

Quant au pore, puisque sa vitesse est supposée négligeable par rapport à celle du canal, sa microdispersion est égale à la diffusion moléculaire dans toutes les directions sauf si un canal est obstrué (seulement la moitié dans cette direction). Si les canaux ne sont pas colinéaires aux axes du repère, il faut projeter ces composantes comme expliqué ci-dessus.

## 2 Résultats

Pour un réseau régulier tridimensionnel de distribution de tailles monodisperse, nous avons étudié l'influence des nombres adimensionnels microscopiques Péclet et Péclet-Damköhler sur les coefficients de proportionnalité du transport réactif. Le diamètre des seuils est de 8  $\mu\text{m}$ , celui des pores de 32  $\mu\text{m}$ . Le rapport d'aspect vaut alors 4. La longueur du canal entre deux pores est égale à 14,3  $\mu\text{m}$ . La longueur de périodicité, *i.e.* la dimension de la cellule-unité, vaut 46  $\mu\text{m}$ . Il s'agit de la longueur caractéristique macroscopique  $L$ , puisque le réseau peut être réduit par périodicité à cette unique cellule-unité dans ce cas. La longueur microscopique  $l$  a été choisie égale à la moyenne des rayons des pores et des seuils, soit environ 5,7  $\mu\text{m}$ . L'orientation des canaux est de 45°. Ces derniers sont supposés cylindriques (tortuosité environ égale à 1), les pores sphériques.

Les résultats seront éventuellement commentés en utilisant l'approche particulière qui a l'avantage d'être plus simple à expliquer. Dans ce cas nous étudierons un phénomène de précipitation (consommation des particules). Nous avons vu néanmoins qu'à une normalisation près, les résultats seraient identiques pour un phénomène de dissolution.

### 2.1 Coefficient de réaction

Sur la figure FIG. 38, nous constatons une baisse de l'efficacité de réaction quand  $PeDa$  augmente. Cette décroissance s'explique à la fois par la baisse de l'efficacité  $\gamma'_{ij}$  de chaque élément en  $1/PeDa$ , causée par la faiblesse du transfert de masse au regard de la cinétique intrinsèque (cf. FIG. 7), et par une modification du champ de concentration à l'échelle du réseau, due à l'augmentation du poids du terme source vis-à-vis des flux de transport. S'il n'est pas possible de prévoir cette dernière modification, nous pouvons néanmoins encadrer les solutions possibles, comme expliqué ci-dessous.

A faible  $PeDa$ , le champ de concentration est quasi-uniforme en régime asymptotique (résultat du transport non réactif). Nous pouvons alors tracer l'efficacité théorique de la réaction dans le cas où ce champ resterait uniforme, même à fort  $PeDa$ . Cette efficacité est calculée semi-analytiquement à l'aide des courbes préalablement déterminées pour le cylindre et la sphère (cf. FIG. 14). De même, nous avons fait figurer l'efficacité que nous aurions trouvée si le soluté n'était présent que dans le corps du pore. Cette borne inférieure est justifiée par le fait que le coefficient réactif du pore est toujours plus

faible que celui du canal associé d'après la démonstration (121), et que, par conséquent, les pores ont une concentration plus élevée que les canaux lorsque le transfert et le transport sont limitants. Bien entendu, avec cette hypothèse, nous n'avons pas une efficacité théorique tendant vers 1 lorsque  $PeDa$  diminue. Puisque la surface spécifique du pore est plus faible que celle de ses canaux, la réaction apparente constatée est moins importante (seulement 80% du cas réellement observé).

Dans les deux cas, nous n'observons que l'effet microscopique des réactions de surface, *i.e.* leur impact sur le transfert de masse uniquement. La modification du champ de concentration résulte, quant à lui, de l'effet macroscopique. Il accentue la diminution d'efficacité causée par le transfert de masse quand  $PeDa$  croît. Cet effet est dû à la modification des flux de transport et est donc fonction du nombre de Péclet. Plus celui-ci augmente, plus le confinement dans les pores, résultat d'une consommation préférentielle dans les canaux, est retardé. Les flux convectifs, en acheminant le soluté vers les zones fortement réactives, augmentent l'efficacité. Cependant, ils ne sont pas à même de maintenir le champ de concentration uniforme (borne supérieure de la figure FIG. 38), même quand la vitesse est très rapide car tous les canaux ne participent pas à l'écoulement. Il s'agit pour ce réseau des deux canaux 5 et 6 (*cf.* Tableau 4) appartenant au plan perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement. Leur moment  $m_0$  est indépendant de  $Pe$ .

A la vue de la figure FIG. 38, il apparaît que, pour ce réseau uniforme du moins, l'effet macroscopique est infime devant l'impact microscopique (pente en  $1/PeDa$ ). En effet, l'efficacité de la réaction à l'échelle du réseau mesure avant tout la rapidité du transfert des particules vers la paroi, contraint au niveau microscopique.

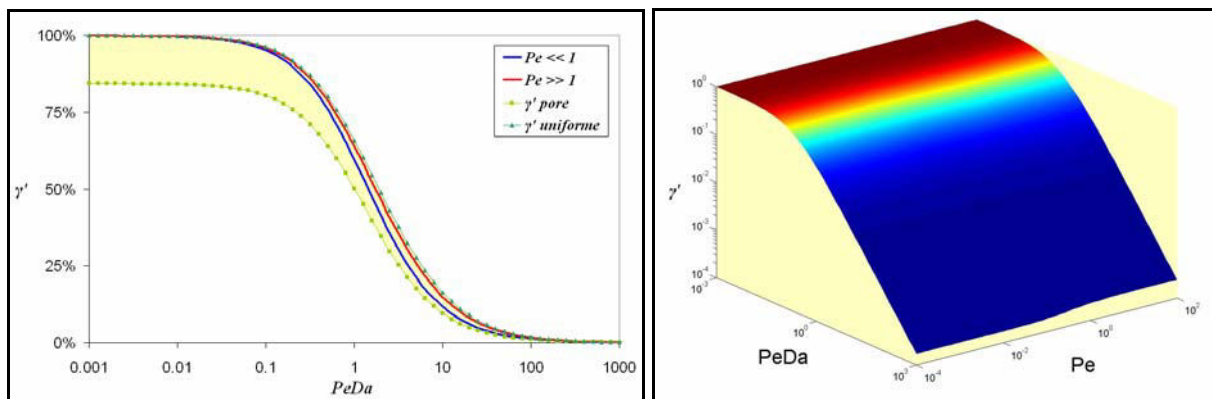


FIG. 38 Coefficient de réaction  $\gamma'$  à l'échelle du réseau

## 2.2 Coefficient de convection

La vitesse moyenne du soluté est potentiellement différente de celle du fluide à cause d'une répartition du soluté non uniforme, tant à l'échelle du pore qu'à l'échelle du réseau, d'une part, et de l'hétérogénéité des réactions apparentes d'autre part. Ces deux contributions, correspondant respectivement aux deux termes de l'expression (224), sont les équivalents, à l'échelle de la carotte, de la non uniformité du profil local et de la consommation des particules retardataires observées à l'échelle du pore (*cf.* commentaires de la figure FIG. 8).

Le premier terme peut être vu comme la contribution de l'écoulement, même si la convection est bien entendu impactée par les réactions surfaciques. Il est responsable d'une augmentation de la vitesse du soluté quand  $PeDa$  croît (*cf.* FIG. 39). Cette variation s'explique par l'augmentation du coefficient  $v'_{ij}$  de chaque élément (effet microscopique) et par le renforcement de la quantité  $m_0$  présente le long

des chemins d'écoulement, autrement dit, dans les zones à forte vitesse (effet macroscopique). Pour un réseau uniforme, ces zones sont constituées des canaux les plus colinéaires à la direction principale de l'écoulement (*cf.* (215)). Pour un écoulement faible, cet effet macroscopique s'estompe car l'homogénéisation du soluté au sein du réseau s'effectue principalement par diffusion isotrope. Ainsi, l'accroissement constaté est dû à l'effet microscopique uniquement, c'est-à-dire à la faiblesse du transfert dans chaque pore. Pour  $Pe$  inférieur à 0,01, nous pouvons vérifier sur la figure FIG. 39 que nous retrouvons effectivement la courbe  $v'$  propre au capillaire cylindrique. Nous faisons remarquer par ailleurs, que si aucun canal n'avait une vitesse nulle, il y aurait toujours un  $Pe$ , quel que soit  $PeDa$ , pour lequel la convection dans ce canal prédominerait devant son terme source. Aussi, en l'absence de ces zones mortes, le champ de concentration pourrait redevenir uniforme à très fort  $Pe$  et nous retrouverions alors la courbe du capillaire. Cette diminution du coefficient de convection quand nous augmentons  $Pe$  alors que celui-ci est déjà élevé, n'est pas observée pour ce réseau. Il faudrait donc concevoir un nouveau réseau où aucun canal ne serait perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement (réseau 2D par exemple) ou autrement travailler avec un réseau irrégulier.

La seconde contribution reflète, quant à elle, le déplacement du centre de masse causé par l'hétérogénéité des taux de réaction. Pour ce réseau, équivalent à une cellule-unité, ce phénomène ne tient compte que de l'augmentation de la concentration dans le corps du pore quand  $PeDa$  croît. Ce confinement du soluté dans les pores est dû au fait qu'ils ont un terme source plus faible que les canaux (*cf.* (121)). Puisqu'une plus grande partie du soluté n'est plus transmise aux pores voisins, la vitesse du soluté chute (*cf.* FIG. 39). Toutefois, cette contribution est inversement proportionnelle à  $Pe$  (*cf.* (224)) car le déplacement du soluté provient principalement de la convection quand l'écoulement est rapide. Une autre raison est qu'à fort  $Pe$ , la tendance à avoir une concentration plus élevée dans les pores que dans les canaux est contrecarrée par l'écoulement.

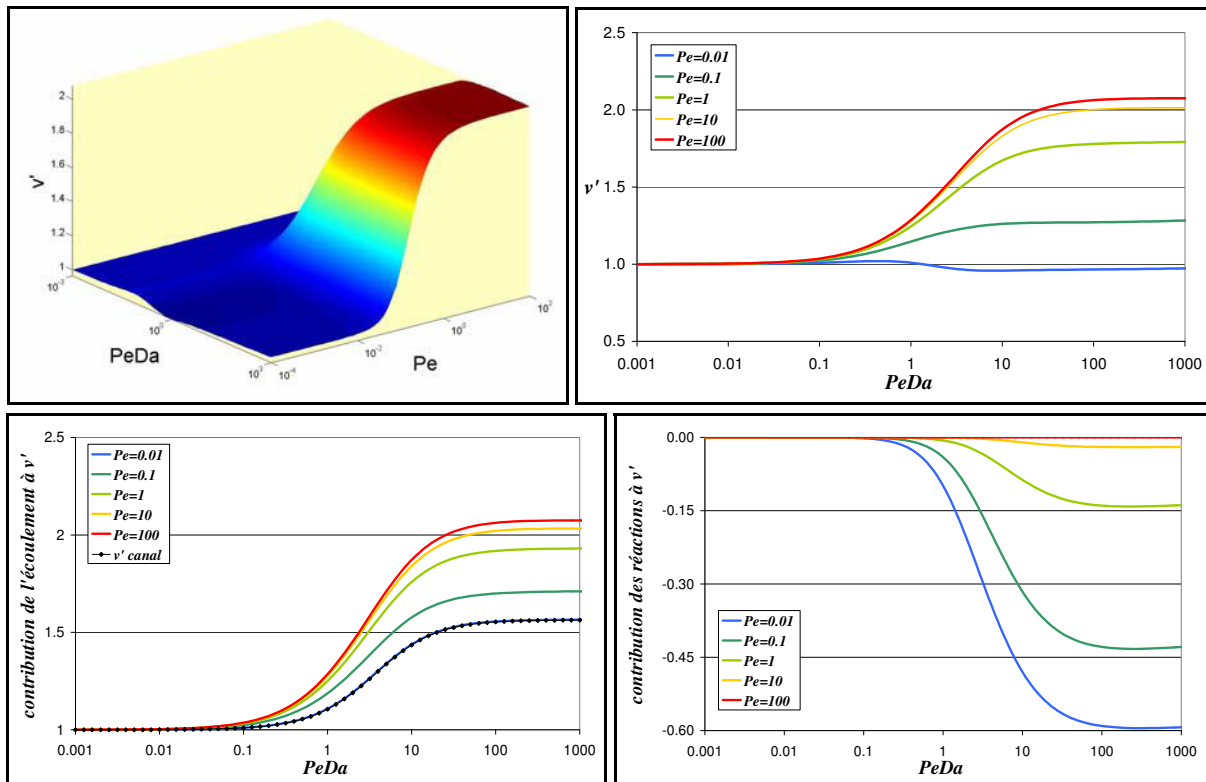


FIG. 39 Coefficient de convection  $v'$  à l'échelle du réseau

Finalement, nous observons, sur les deux cadres supérieurs de la figure FIG. 39, une légère décroissance de la vitesse normalisée du soluté lorsque  $PeDa$  augmente jusqu'à ce que la convection, gouvernée par  $Pe$ , soit suffisante pour acheminer de larges quantités de soluté à travers les restrictions. Dans ce cas, la croissance est plus importante que celle observée à l'échelle d'un pore car le champ de concentration moyen est aussi modifié.

### 2.3 Coefficient de dispersion

D'après l'expression (225), le coefficient de dispersion peut être divisé en trois composantes : la dispersion microscopique, macroscopique et réactive. Pour la figure FIG. 40 le coefficient a été normalisé, non pas par la diffusion moléculaire, mais par la dispersion d'un traceur inerte à l'échelle du réseau. Il s'agit donc du correctif à fournir à un simulateur utilisant l'approche du *continuum* afin qu'il tienne compte des spécificités des réactions surfaciques. Il vaut 1 quand  $PeDa$  est nul (mélangeur parfait ou réaction faible). Il s'agit ici de la dispersion dans la direction principale de l'écoulement générée par un gradient de concentration dans cette direction.

La dispersion microscopique est due à la dispersion de Taylor-Aris modifiée. En raison de la dépendance quadratique en  $Pe$ , cette contribution est prépondérante lorsque le nombre de Péclet est élevé. Par conséquent, puisque nous avons normalisé par la dispersion totale, les dispersions macroscopique et réactive seront nulles à fort  $Pe$  (*cf.* FIG. 40). Comme précédemment, la microdispersion peut être expliquée en distinguant les effets microscopique (diminution de  $D'_{ij}$ ) et macroscopique (modification de  $m_0$ ). Ce dernier effet s'estompe à fort  $Pe$  car l'écoulement maintient un champ de concentration uniforme, exception faite des zones mortes. C'est pourquoi, nous constatons alors une microdispersion proche de celle observée dans un canal (*cf.* FIG. 40). A faible  $Pe$ , en revanche, l'accroissement de la concentration dans les pores conduit à une hausse de la microdispersion, car ceux-ci font office de mélangeurs. Leur diffusion est isotrope, contrairement aux restrictions.

La macrodispersion provient de la non-uniformité du champ de vitesse à l'échelle du réseau : il existe des zones où le soluté est convecté plus rapidement que la vitesse moyenne, et inversement. Cela a pour effet d'augmenter l'étalement d'un nuage de particules. Néanmoins, pour un réseau régulier de distribution de tailles de pores monodisperse, il n'y a pas de macrodispersion en l'absence de réaction. Leur présence cause une hausse de la dispersion en diminuant le déséquilibre chimique dans les zones où le transport est insuffisant pour le maintenir et donc en surpondérant indirectement la proportion de soluté située le long des chemins d'écoulement. Cette hausse est maximale pour des nombres de Péclet intermédiaires (*cf.* FIG. 40). En effet, pour un écoulement plus rapide, le champ de concentration redevient quasi-uniforme et la macrodispersion s'atténue. Cette atténuation est accentuée sur la figure FIG. 40 en raison de la normalisation par la microdispersion.

Les réactions génèrent un terme dispersif supplémentaire. Il s'agit d'une contribution négative dans le sens où le confinement des particules dans les pores gêne l'étalement. Ce confinement conditionne la forme de la résultante globale  $D'$  à faible  $Pe$ , car les deux autres termes sont plus faibles. Toutefois, la dispersion réactive est maximale, en valeur absolue, pour des  $Pe$  intermédiaires lorsqu'une plus grande quantité de soluté est convectée dans les seuils pour y réagir (*cf.* FIG. 40). A  $Pe$  fort, en revanche, la particule de soluté a la possibilité de franchir plusieurs pores avant d'être consommée. Cette rupture du confinement cause une baisse de la dispersion réactive. Celle-ci peut s'expliquer aussi par la baisse de la différence entre le coefficient réactif apparent des canaux et le coefficient réactif moyen à l'échelle du réseau car leur poids dans cette moyenne augmente (*cf.* (225)).

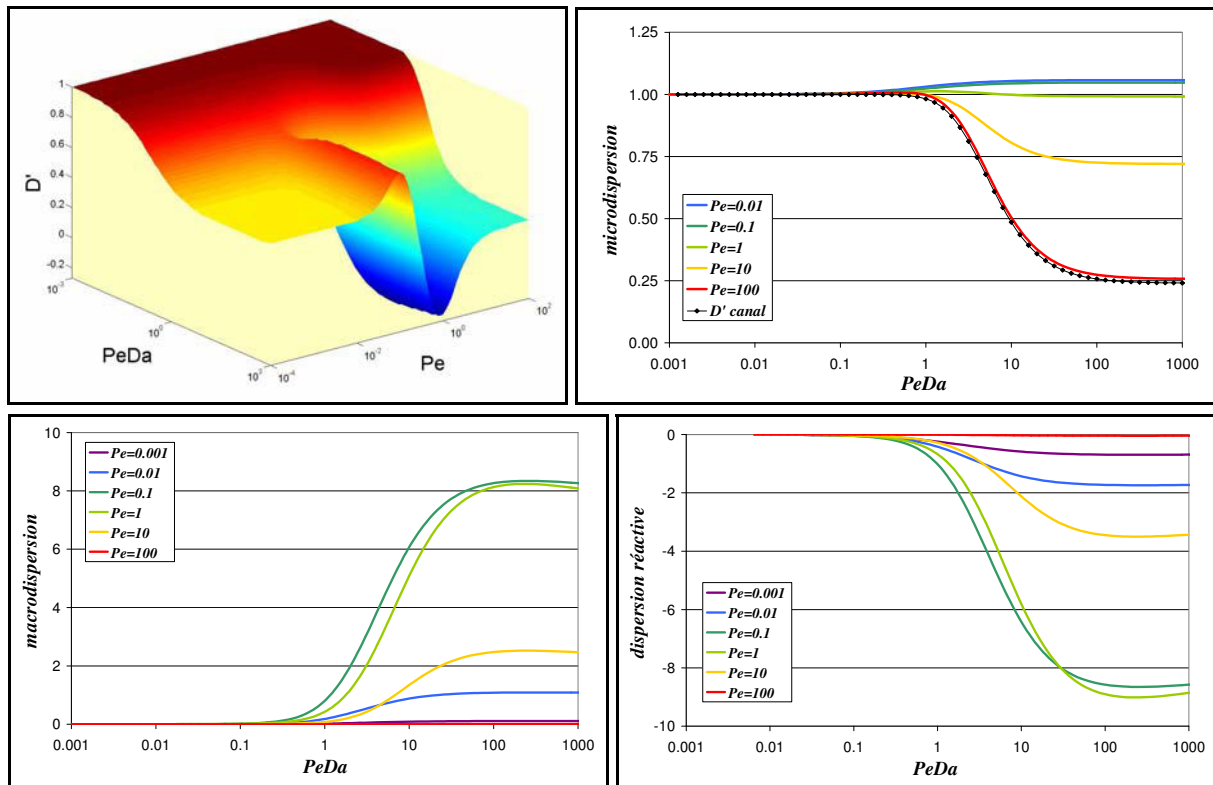


FIG. 40 Coefficient de dispersion  $D'$  à l'échelle du réseau

En conclusion, la dispersion décroît quand  $PeDa$  augmente lorsque  $Pe$  est faible, en raison du confinement du soluté dans les pores (dispersion réactive). Ensuite, si  $Pe$  augmente, la dispersion devient plus importante en raison de la macrodispersion, puis chute à cause de la forte consommation du soluté dans les restrictions (dispersion réactive), pour atteindre finalement une valeur contrôlée par la microdispersion (décroissance de la dispersion longitudinale par rapport à la valeur de Taylor-Aris).

## 2.4 Remarques générales

Les coefficients de proportionnalité ont été commentés en utilisant notre découpage phénoménologique entre transfert (effet microscopique) et transport (effet macroscopique). Il est apparu qu'à la différence des coefficients de convection et de dispersion, celui de réaction dépendait fortement de l'effet microscopique. Il s'agit effectivement plus d'un paramètre cinétique que d'un paramètre de transport (contrairement aux deux autres). Par conséquent, l'efficacité de réaction serait moins tributaire de la topologie et pourrait être estimée à partir de la distribution de tailles de pores uniquement. Le coefficient de convection, quant à lui, dépend de la structure, mais son ordre de grandeur reste sensiblement autour de 1. En revanche la dispersion peut chuter de plusieurs ordres de grandeur. Quoiqu'il en soit, mésestimer les coefficients de proportionnalité du transport réactif peut être source d'erreurs importantes. Il paraît donc impératif de les considérer dans les simulateurs.

Malheureusement, les coefficients de proportionnalité sont *a priori* fortement dépendants du milieu (en particulier, inclinaison des restrictions, tortuosité, rapport d'aspect), comme nous avons pu l'entrevoir lors de certains commentaires. Cela signifie qu'il est potentiellement impossible de tabuler à l'avance les valeurs de ces coefficients en fonction des nombres Péclet et Péclet-Damköhler, contrairement à ce que nous avons fait à l'échelle du pore. Il faudrait donc utiliser l'approche réseau de

pores au cas par cas, pour le faciès particulier dans lequel l'écoulement réactif a lieu. Les coefficients de proportionnalité seraient donc fournis au simulateur avant chaque appel. Dans cette optique, étant donné l'influence des caractéristiques topologiques, qui pourrait être démontrée par une étude de sensibilité, il paraît judicieux d'utiliser la représentation du milieu réel la plus fidèle possible. Dans ce sens, l'utilisation de modèles déterministes, issus de la microtomographie, serait un plus.

Enfin, ces paramètres du transport à l'échelle de la carotte serviront à déterminer les nombres adimensionnels macroscopiques globaux  $PeDa^*$  et  $Pe^*$  qui permettront de caractériser *a posteriori* le transport. D'après les expressions (188),

$$PeDa^* = \frac{L^2}{D''} \cdot \left[ \bar{\gamma}' \cdot \frac{\bar{\sigma}}{l} \cdot PeDa + \frac{1}{l^2} \cdot PeDa_v \right] \quad Pe^* = \frac{\bar{v}'}{D''} \cdot \frac{L}{l} \cdot Pe \quad (227)$$

Contrairement aux nombres microscopiques  $PeDa$  et  $Pe$ , ils n'ont pas d'utilité prédictive, à moins de pouvoir les estimer à l'aide des coefficients de proportionnalité (inconnus de manière précise *a priori*) avant de lancer la simulation.

### 3 Application sur un milieu réel

Nous avons souhaité calculer les coefficients de proportionnalité pour un milieu poreux plus complexe, représentatif d'un milieu réel. Le modèle choisi est un réseau régulier, orienté à 45° dont la distribution de tailles de pores et les propriétés pétrophysiques ont été calées de manière stochastique pour reproduire les caractéristiques d'une carotte calcaire. La construction de ce réseau ainsi que ses paramètres seront explicités au cours de la partie III.

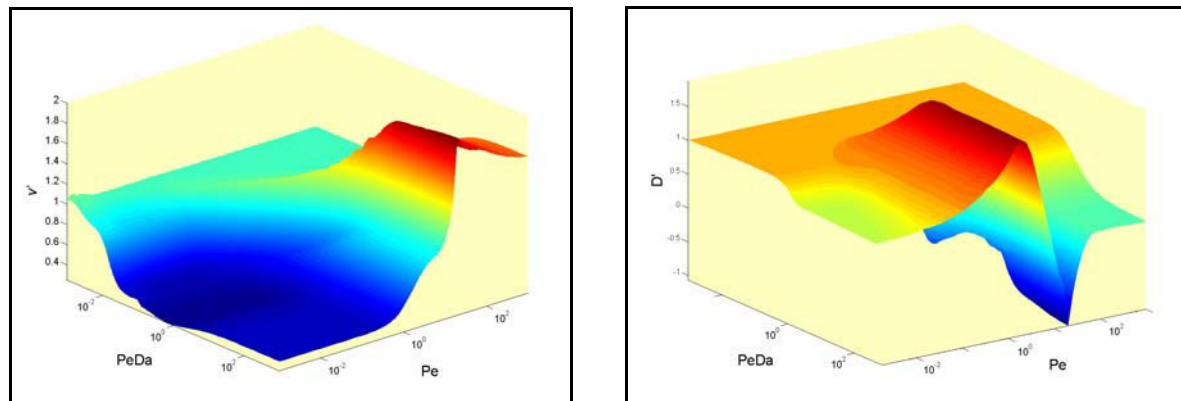


FIG. 41 Coefficients du transport réactif pour un milieu réel

Un rapide coup d'œil à la figure FIG. 41 montre que globalement les tendances annoncées pour un réseau uniforme restent valides.

Comme prévu, l'efficacité de la réaction  $\bar{\gamma}'$  dépend moins de la topologie que les autres paramètres. Cependant entre les nombres de Péclet minimal et maximal, l'efficacité est multipliée par un facteur 10 lorsque la cinétique est limitée par le transfert de masse. Cela est dû à la complexité et



aux ramifications des chemins d'écoulement engendrées par une distribution de tailles de pores polydisperse. Pour une vitesse interstitielle élevée, une partie du soluté empruntera un chemin tortueux et étroit, siège de réactions plus intenses, ce qui se traduira par une forte augmentation de l'efficacité globale.

En ce qui concerne le coefficient de convection  $\bar{v}'$ , nous retrouvons sa diminution pour  $PeDa$  élevé et  $Pe$  faible, due à l'hétérogénéité des réactions qui contraint le soluté à être majoritairement présent, en régime asymptotique, au voisinage des grands pores, ce qui empêche de fait son transport. Nous constatons aussi l'augmentation de  $\bar{v}'$  pour des  $Pe$  plus élevés lorsque la concentration devient importante le long des chemins d'écoulement principaux, puis sa diminution pour  $Pe$  très élevé, non observée pour un réseau uniforme mais cependant intuitive (cf. FIG. 39). Cette baisse s'explique, par l'uniformisation, à fort  $Pe$ , du champ de concentration qui accentue le poids des canaux pour lesquels l'écoulement est moins rapide. On tend alors vers la valeur due au seul effet microscopique (augmentation de la vitesse dans chaque canal d'environ un facteur 1,5) comme nous pouvons le deviner sur la figure FIG. 41. Pour finir, notons que l'écart par rapport à l'unité, constaté à faible  $PeDa$  et faible  $Pe$ , est dû aux erreurs numériques :  $\bar{v}'$  est en effet, pour ce régime, obtenu en comparant deux nombres très inférieurs à 1 (cf. (224)).

Au sujet de la dispersion  $\bar{D}'$ , bien que la succession des hausses et des baisses soit respectée (cf. FIG. 40 et FIG. 41), il est à noter que la dispersion du soluté réactif peut être supérieure à celle d'un traceur inerte mais aussi plus négative que celle prévue pour un réseau uniforme. En effet, macrodispersion et dispersion réactive jouent un rôle plus important lorsque la distribution de tailles de pores est large. En revanche, la microdispersion reste prépondérante aux  $Pe$  très élevés.

# Lois perméabilité-porosité ( $K-\Phi$ )

---

D'après l'expression (108), les vitesses de déformation de la paroi dépendent, d'une part, du transport microscopique, fonction de la taille des pores et des régimes réactionnels *via* l'efficacité de la réaction, et, d'autre part, du transport macroscopique qui contraint le déséquilibre chimique moyen. L'influence microscopique a déjà été synthétisée dans la première partie. Le champ de concentration dépend quant à lui de manière complexe de la structure. C'est pourquoi un algorithme de simulation numérique a été développé. Cependant, il est possible de réaliser une étude simplifiée sur une cellule-unité pour expliquer la répartition du déséquilibre chimique en fonction de nombres adimensionnels. Nous pourrions alors en déduire, à l'aide de la première partie, l'allure des figures de précipitation ou de dissolution. Elles serviront, dans un second temps, à expliquer les lois  $K-\Phi$  obtenues numériquement.

## 1 Motifs de dissolution ou de précipitation

### 1.1 Étude du déséquilibre chimique sur une cellule-unité du PNM

En vue d'estimer l'intensité du dépôt ou de la dissolution, nous voulons savoir si la concentration des seuils est voisine de celle du pore ou, au contraire, proche de l'équilibre, *i.e.* de la valeur nulle après adimensionnement. Nous serons alors à même de caractériser le dépôt au sein d'une cellule-unité. En outre, nous saurons comment la forte concentration d'un grand pore se transmet au pore suivant. En extrapolant à l'échelle du réseau ces résultats établis entre deux nœuds, nous pourrions commenter l'allure globale du champ de concentration.

Nous rappelons, préalablement, que la concentration adimensionnée est plus élevée dans les grands pores, car le transfert y étant plus limitant ( $PeDa$  plus élevé), leur efficacité de réaction est plus faible, ce qui favorise la conservation du déséquilibre chimique, relativement aux autres éléments. Par ailleurs, puisque l'efficacité de réaction est plus élevée dans le seuil que dans le pore pour les rapports d'aspects usuels (*cf.* (121)), la concentration dans la restriction relaxe vers l'équilibre généralement plus rapidement que la moyenne sous réserve d'une distribution pas trop hétérogène. En accord avec la terminologie employée, nous supposons donc que le seuil se comporte comme un "puits".

#### 1.1.1 Déséquilibre chimique en fonction des nombres adimensionnels macroscopiques

Au vu de l'équation de conservation locale (158), écrite pour un canal, les nombres adimensionnels gouvernant le transport réactif, et donc le profil de concentration, sont  $Pe^*$  et  $PeDa'$ . Aussi, la répartition du déséquilibre chimique sera dictée par ces nombres. Pour déterminer dans quelle mesure les réactions empêchent l'homogénéisation de la concentration, nous cherchons à évaluer leur impact sur le transport du soluté. Pour cela, nous voulons estimer quelle est la quantité de matière prélevée par le seuil. En pratique, nous calculons le rapport entre deux concentrations moyennes du canal (*cf.* (174)) : la première calculée pour un régime réactionnel donné, la seconde déterminée dans les conditions du transport non réactif (*cf.* (228)).

$$r(PeDa', Pe^*) = \frac{C'(PeDa', Pe^*)}{C'(0, Pe^*)} \quad (228)$$

Soulignons que ce rapport est toujours compris entre 0 et 1 quand le seuil se comporte comme un "puits", ce qui couvre la grande majorité des cas. Par ailleurs, même si le calcul (228) est effectué en imposant arbitrairement deux concentrations aux extrémités du canal, nous avons pu vérifier que le choix de ces valeurs n'influe que peu le résultat final en raison de la normalisation par la valeur du transport classique. Aussi, les résultats présentés ci-après sont aptes à expliquer la répartition des concentrations entre deux pores quelconques.

Ce rapport a été tracé pour des nombres adimensionnels variant entre  $10^{-3}$  et  $10^3$  (cf. FIG. 42).

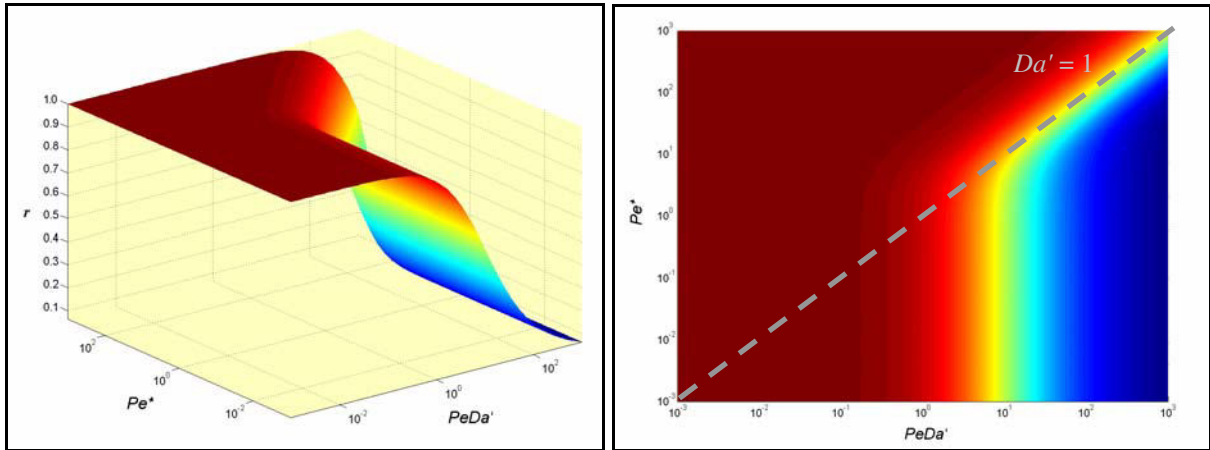


FIG. 42 Impact des réactions sur le transport en fonction de  $PeDa'$  et  $Pe^*$  (comparaison de la concentration moyenne du seuil avec le cas non réactif).

Pour un terme source faible ( $PeDa' < 1$ ), la concentration du canal est sensiblement égale à la valeur donnée par le transport classique. Autrement dit, les réactions ne perturbent pas le transport. Or dans un milieu périodique, *i.e.* sans contraintes extérieures, le champ de concentration d'un soluté non réactif est uniforme en régime permanent. Par conséquent, quand la réaction est limitante, les concentrations seront homogénéisées sur l'ensemble du réseau (cf. Tableau 5).

Lorsque les réactions sont intenses ( $PeDa' > 1$ ), la concentration moyenne de la restriction est fonction de l'écoulement. Pour des écoulements faibles ( $Pe^* < 1$ ), les apports de matière sont assurés par la dispersion. Or, dans le cas étudié, les flux dispersifs sont inférieurs aux flux réactifs (translatés de l'accumulation) d'après la définition de  $PeDa'$  (cf. (158)). Par conséquent la concentration du seuil chute, et ce d'autant plus que la cinétique apparente de la réaction est rapide ( $PeDa'$  élevé). En revanche, si la convection est élevée, l'apport peut être suffisant pour contrecarrer le retour à l'équilibre dû aux réactions. Pour cela il faut comparer le poids relatifs des nombres  $PeDa'$  et  $Pe^*$ , ce qui revient à évaluer un nombre de Damköhler, noté  $Da'$ . Sur un graphe ( $PeDa'$ ;  $Pe^*$ ), cette distinction est matérialisée par une droite de pente 1 (cf. FIG. 42).

$$Da' = \frac{PeDa'}{Pe^*} = \frac{(\gamma^* - \Gamma)L}{v^*} \quad (229)$$

Si  $Da'$  est très inférieur à 1 (en pratique inférieur à 0,1) ce qui correspond à la partie supérieure gauche du graphe FIG. 42, le transport convectif est peu perturbé par les réactions et la concentration

moyenne du seuil sera sensiblement égale à celle du pore amont, comme le prévoit les résultats du transport non réactif. Puisque la concentration du pore aval est alors voisine de celle du pore amont, le champ de concentration sera uniforme pour un réseau périodique.

Dans le cas contraire ( $Da' \gg 1$ ), observable sur la partie inférieure droite du graphe FIG. 42, la concentration du seuil est proche de la valeur nulle d'équilibre. Aussi les concentrations des pores deviennent indépendantes les unes des autres et sont contraintes uniquement par leur coefficient réactif apparent respectif. A l'échelle du réseau, le soluté sera donc présent en quantité significative uniquement dans les grands pores, quand  $Da'$  est très grand. Pour des valeurs intermédiaires, le soluté sera légèrement moins confiné : il sera présent le long des chemins d'écoulement reliant les grands pores (cf. Tableau 5).

Tableau 5 Allures du champ de concentration à l'échelle du réseau

	$Da' \ll 1$ <i>réaction limitante</i>	$Da' \approx 1$	$Da' \gg 1$ <i>convection limitante</i>
$PeDa' < 1$ <i>réaction limitante</i>	uniforme	uniforme	uniforme
$PeDa' > 1$ <i>dispersion limitante</i>	uniforme	le long des chemins d'écoulement	dans les grands pores

### 1.1.2 Lien entre les nombres adimensionnels ( $PeDa^*$ , $Pe^*$ ) et ( $PeDa$ , $Pe$ )

Les comportements précédents ont été décrits en fonction des nombres adimensionnels caractéristiques du transport réactif macroscopique. Cependant, l'utilisateur n'a normalement connaissance que des nombres adimensionnels microscopiques, *i.e.*  $PeDa$  et  $Pe$ . Plus exactement, l'utilisateur fournit leur valeur moyenne respective (cf. (183)). Dans l'optique de décrire le champ de concentration à l'aide de ce jeu de données, nous représentons les nombres  $PeDa^*$  et  $Pe^*$  en fonction de  $PeDa$  et  $Pe$ . Le lien entre ces nombres a déjà été explicité auparavant (cf. (187)-(188)). Puisque les nombres macroscopiques sont définis à l'aide de la longueur du cylindre alors que les nombres microscopiques sont calculés à partir du rayon, il subsistera, dans les courbes représentées ci-après, un préfacteur égal au rapport de ces deux longueurs caractéristiques. Par ailleurs, pour évaluer  $PeDa^*$ , nous avons supposé qu'il n'y avait pas de réaction volumique.

Intéressons nous tout d'abord à  $PeDa^*$  (cf. FIG. 43). Après la normalisation par le carré du rapport  $R/L$ , ce nombre est égal, lorsque  $Pe$  est faible, à  $\omega_0^2$ , c'est-à-dire au coefficient réactif apparent normalisé par le temps caractéristique de diffusion. Nous retrouvons alors la courbe de la figure FIG. 6. Nous constatons en particulier que le terme source adimensionné est borné aux  $PeDa$  élevés. La dépendance en  $Pe$  est due à la partie convective du coefficient de dispersion. Cette dernière est responsable d'une décroissance en  $1/Pe^2$  du nombre  $PeDa^*$ , comme décrit dans la théorie de Taylor.

Le nombre  $Pe^*$  est, quant à lui, proportionnel à  $Pe$ , quand ce dernier est faible, et, inversement proportionnel à ce nombre quand il est élevé, à cause de la variation en  $Pe^2$  de la dispersion microscopique (cf. (105)).  $PeDa$  influe aussi sur  $Pe^*$ , principalement en diminuant le coefficient de dispersion (cf. FIG. 10). Comme cette diminution est bornée aux  $PeDa$  élevés,  $Pe^*$  atteint comme  $PeDa^*$  une limite supérieure (cf. FIG. 43).

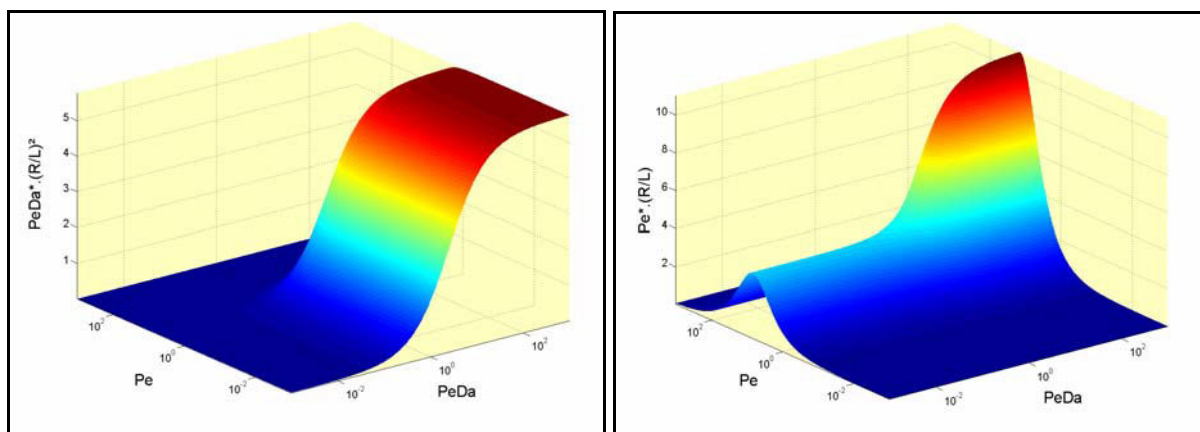


FIG. 43 Nombres adimensionnels macroscopiques vs nombres adimensionnels microscopiques

Le résultat immédiat de la figure FIG. 43 est que toute la partie supérieure de la figure FIG. 42 n'est pas atteinte en réalité, puisque  $Pe^*(R/L)$  est toujours inférieur à 12. Il en est de même pour la partie droite car  $PeDa'$ , à l'instar de  $PeDa^*$ , est borné. Toutefois, les valeurs limites sont fonction du ratio  $R/L$ .  $PeDa'$  dépend aussi de la valeur de  $\Gamma'$  (cf.(158)). En effet, nous rappelons qu'en régime asymptotique l'important n'est pas la valeur du terme source mais son poids relatif par rapport à la moyenne. Cependant, la différence entre  $PeDa^*$  et  $PeDa'$  est une simple translation.

### 1.1.3 Déséquilibre chimique en fonction des nombres adimensionnels microscopiques

Traçons maintenant le rapport entre les concentrations moyennes des cas réactif et classique, non plus selon les nombres adimensionnels macroscopiques, mais en fonction de  $PeDa$  et  $Pe$ . Ce graphe (cf. FIG. 45) est simplement la représentation de la figure FIG. 42 dans une autre base, le lien entre les deux bases étant tiré de la figure FIG. 43.

Pour commenter le graphique, il est utile de constater quelle est l'influence, sur la concentration moyenne du seuil, de l'augmentation du  $Pe$  pour un  $PeDa$  donné. Pour ce faire, nous avons tracé des iso- $PeDa$  sur une carte  $PeDa'-Pe^*$  (cf. FIG. 44), obtenant ainsi une comparaison visuelle avec la figure FIG. 42. Aux  $PeDa$  faibles, l'impact des réactions est nul (cf. FIG. 45) et nous arrivons à la conclusion formulée initialement pour  $PeDa'$ , à savoir que le champ de concentration sera uniforme à l'échelle du réseau. Pour les  $PeDa$  élevés, la concentration est non uniforme aux  $Pe$  faibles, mais il existe un  $Pe$  critique au delà duquel elle le devient. En effet, l'augmentation du  $Pe$  cause une diminution de  $PeDa^*$ . Nous constatons sur la figure FIG. 45 que la valeur du Péclet critique est sensiblement la même, quelle que soit la valeur de  $PeDa$ . Elle correspond aux points d'inflexion des iso- $PeDa$  de la figure FIG. 44. Aussi, contrairement au résultat formulé en fonction des nombres adimensionnels macroscopiques, il n'existe plus un critère basé sur un nombre de Damköhler (cf. (229)) pour prévoir l'homogénéité du champ de concentration : pour une gamme de  $Pe$  élevés, la concentration du seuil sera égale à celle du pore amont, quelle que soit l'intensité des réactions surfaciques (cf. FIG. 45).

Remarquons par ailleurs que la disparition du soluté dans le seuil semble moins importante qu'il n'était possible de le craindre (jusqu'à 0,7 au lieu de 0 sur FIG. 42). Nous avons vu que cela est dû à la limite supérieure de  $PeDa'$  (cf. FIG. 43) qui signifie physiquement que la cinétique apparente observée n'est plus contrôlée par la cinétique intrinsèque mais par le transport local. Soulignons tout de même que l'impact des réactions dans le seuil peut être plus élevé. L'augmentation du rapport  $L/R$ , ici égal à

1, translate les iso- $PeDa$  vers la droite (hausse de  $PeDa'$ ). Pour un même régime réactionnel, une plus grande quantité de soluté aura en effet réagi à la paroi avant de traverser la gorge si sa longueur est grande par rapport à son rayon. Cette translation augmente la valeur du Péclet critique car la convection doit être plus importante pour compenser la consommation due aux réactions.

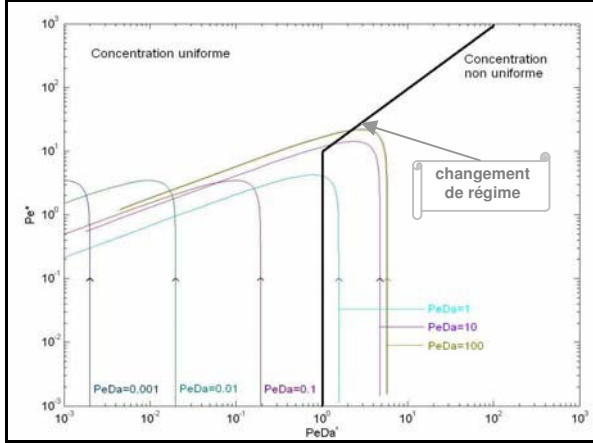


FIG. 44 Représentation des Iso- $PeDa$  en coordonnées ( $PeDa'$ ,  $Pe^*$ ).

La flèche indique le sens d'évolution lorsque  $Pe$  augmente.

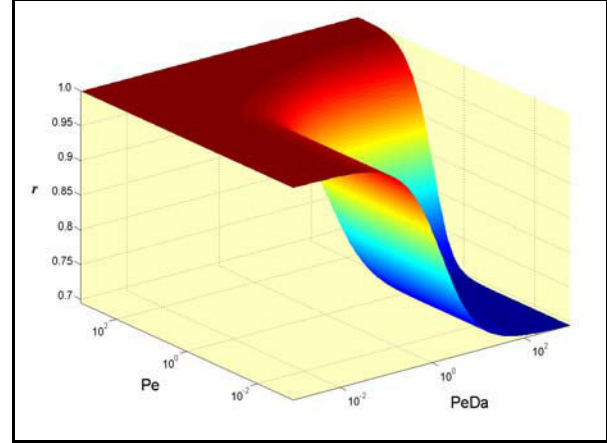


FIG. 45 Impact des réactions sur le transport en fonction de  $PeDa$  et  $Pe$ .

( $R/L = 1$  et  $PeDa^* \approx PeDa'$ )

## 1.2 Classification des déformations

Les deux échelles du transport réactif, macroscopique et microscopique, doivent être considérées pour expliquer les figures de précipitation ou de dissolution (cf. (108)). A l'échelle du réseau, la distribution du déséquilibre chimique moyen  $C'$  nous donne une information sur la localisation globale des déformations (cf. Tableau 5). Nous avons vu que ce champ dépendait de  $Pe^*$  et  $PeDa'$ , et donc indirectement de  $Pe$  et  $PeDa$  (cf. FIG. 43). A l'échelle de la cellule unité, les nombres adimensionnels microscopiques influent, via l'efficacité de réaction  $\gamma'$ , sur le déséquilibre chimique à la paroi pour une concentration moyenne donnée (cf. (18)), donnant par la même occasion une indication sur la répartition locale des couches déposées ou dissoutes.

En accord avec cette description phénoménologique, nous proposons tout d'abord une classification en fonction de ces deux jeux de nombres adimensionnels. La pertinence de ce classement a été vérifiée par des simulations sur des cas simples (cf. FIG. 46). Il s'agit de réseaux bidimensionnels  $10 \times 10$  dans lesquels un chemin d'écoulement préférentiel a été créé par la juxtaposition de grands pores et seuils au milieu du réseau. L'écoulement se fait de gauche à droite. L'épaisseur des couches de précipités est indiquée en niveau de gris, par ordre croissant, du blanc vers le noir. Pour une meilleure visualisation, les éléments figurés ont une taille proportionnelle à leur dimension d'origine.

La vitesse de déformation est fonction du transfert (effet microscopique) et du transport (effet macroscopique). Nous avons vu que le transport était expliqué rigoureusement à l'aide des nombres  $PeDa'$  et  $Da'$  (cf. Tableau 5). Toutefois, au lieu d'étudier séparément convection et dispersion, il paraît judicieux de comparer la réaction apparente à l'ensemble des flux de transport. Ce nombre sera noté  $\chi'$ .

$$\chi' = \frac{PeDa'}{1 + Pe^*} \quad \begin{array}{l} \chi' \approx PeDa' \quad \text{si } Pe^* \text{ faible} \\ \chi' \approx Da' \quad \quad \text{si } Pe^* \text{ fort} \end{array} \quad (230)$$

Pour  $\chi'$  faible, le champ de concentration est uniforme. Lorsque  $\chi'$  augmente, le soluté est de plus en plus confiné : d'abord le long des chemins d'écoulement, puis là où le soluté est renouvelé ou disparaît le moins rapidement. Cette région est constituée, dans le cas d'un réseau périodique en régime asymptotique, des grands pores. A noter que par rapport à l'analyse dimensionnelle (47), le terme source est diminué de l'accumulation. En effet, pour un réseau périodique (sans contraintes), il n'existe pas de régime permanent (autre que celui trivialement nul) mais seulement un régime asymptotique, caractérisé par une relaxation uniforme. Puisqu'il s'agit d'une simple translation des réactions apparentes, les cas limites évoqués restent valides pour le régime forcé : il suffit alors d'utiliser le nombre  $\chi$  au lieu de  $\chi'$  (outre, bien entendu, la modification du champ de concentration).

Le transfert, quant à lui, est régi par  $PeDa$  uniquement, pour les géométries rectilignes utilisées dans l'approche réseau de pores. Pour des géométries plus complexes telles que des canaux sinusoidaux,  $Pe$  pourrait intervenir dans le transfert de masse si les lignes de courant ne sont plus symétriques. Quoiqu'il en soit, à faible  $PeDa$ , le temps de transfert est négligeable dans la cinétique apparente et les vitesses de déformation sont uniformes, alors qu'à fort  $PeDa$ , ce temps est inversement proportionnel au rayon. D'où une préférence pour les restrictions.

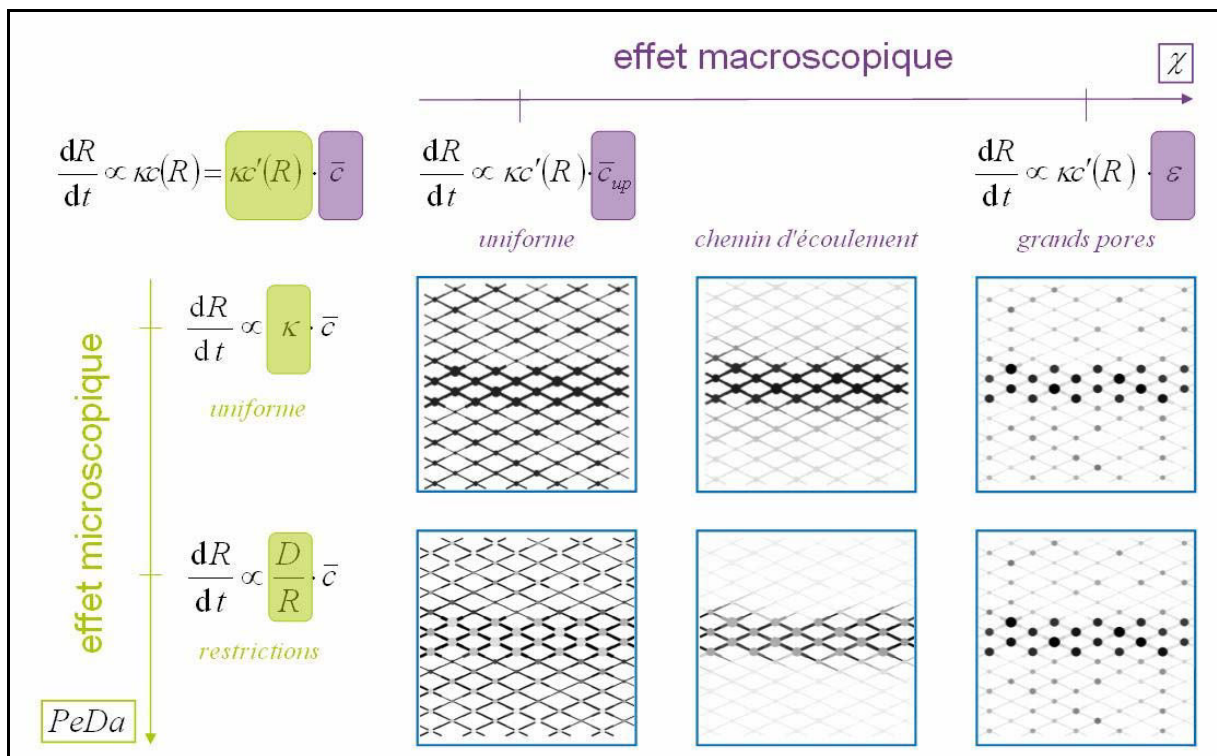


FIG. 46 Classification des déformations en fonction de  $\chi$  et  $PeDa$

Classiquement, néanmoins, les précédents travaux sur le transport réactif étaient basés sur un unique jeu de nombres adimensionnels, plus ou moins équivalents aux nombres microscopiques que nous avons définis. Aussi nous synthétisons maintenant les informations précédentes dans un unique tableau en fonction de ces seuls nombres (cf. Tableau 6). Nous avons vu en effet qu'il était possible d'exprimer le déséquilibre chimique moyen à l'aide de  $PeDa$  et  $Pe$  (cf. FIG. 45).

Quand  $PeDa$  est faible, la concentration tend à être uniforme sur le réseau. Or la déformation est uniquement proportionnelle au déséquilibre chimique moyen dans ce cas. La précipitation ou dissolution est donc globalement et localement uniforme.

Quand  $PeDa$  est élevé, la répartition du champ de concentration est fonction de l'écoulement. Uniforme si la convection est dominante, la répartition du soluté se restreint aux grands pores dans le cas contraire. Par ailleurs, pour une concentration moyenne donnée, la déformation est plus rapide dans les petits volumes pour lesquels le transfert de masse est plus efficace, à condition que la matière puisse y parvenir avant d'être quasi-intégralement consommée.

Tableau 6 *Classification des déformations en fonction de  $PeDa$  et  $Pe$*

	$Pe \ll 1$ <i>diffusion dominante</i>	$Pe \approx 1$	$Pe \gg 1$ <i>convection dominante</i>
$PeDa \ll 1$ <i>diffusion dominante</i>	<b>globalement uniforme</b> localement uniforme	<b>globalement uniforme</b> localement uniforme	<b>globalement uniforme</b> localement uniforme
$PeDa \approx 1$	<b>au voisinage des grands pores</b>	<b>le long des chemins d'écoulement</b>	<b>globalement uniforme</b>
$PeDa \gg 1$ <i>réaction dominante</i>	<b>dans les grands pores</b>	<b>chemins d'écoulement</b> dans restrictions	<b>globalement uniforme</b> dans restrictions

Côté description locale, nous retrouvons la classification proposée par Bekri et al. (1995). Cette classification distinguait dissolution uniforme, dans seuils et dans pores selon  $Pe$  et  $PeDa$  (*cadres jaunes du Tableau 6*).

Côté description globale, ce tableau coïncide avec les résultats expérimentaux de Golfier (2001) réalisés à  $PeDa$  élevé. Nous allons bien, en augmentant le débit, d'une dissolution compacte, pendant d'une dissolution dans les grands pores pour le régime libre, vers une dissolution globalement uniforme à fort  $Pe$ , en passant par une dissolution le long de chemins d'écoulement, responsable du phénomène de "wormholing". Ainsi, le "wormholing" se développe pour une cinétique limitée par la diffusion ( $PeDa \gg 1$ ) (Schechter et Gidley, 1969) et pour un écoulement particulier, ni trop faible, ni trop fort. Il existe ainsi un débit optimal à sa formation (Fredd et Fogler, 1999).

Il est intéressant de remarquer (Golfier, 2001) qu'il est possible d'avoir une dissolution globalement uniforme alors qu'il persiste localement un déséquilibre (case inférieure droite du tableau). Nous expliquons ce phénomène par la différence importante entre les flux de transfert et de transport. En effet, à fort  $PeDa$ , le transfert est faible au regard de la cinétique intrinsèque mais, grâce à l'apport convectif, le transport peut être tout de même largement supérieur au terme source car la cinétique apparente est bornée. Ainsi le soluté est acheminé sur l'ensemble du réseau tandis que la déformation reste très sensible à la taille des composants, *i.e.* à des paramètres locaux.

## 2 Lois $K-\Phi$

Nous avons précédemment identifié les comportements de dissolution ou de précipitation possibles. Nous sommes dorénavant en mesure de commenter l'impact de cette évolution du milieu sur ses propriétés pétrophysiques.



Tout d'abord, il est clair que, puisque les modifications de structure varient selon les régimes du transport réactif, il est vain de vouloir modéliser l'endommagement par une loi unique : une même variation de porosité peut en effet conduire à différentes variations de perméabilité. Aussi, l'application classique du modèle de Carman-Kozeny, utilisé en parallèle d'un modèle géochimique calculant la variation de porosité, est vouée à l'échec. En effet, ce type de loi a été formulé pour corréler les propriétés de roches possédant le même faciès, et non pour prédire l'évolution des propriétés pétrophysiques suite à un phénomène de précipitation ou de dissolution qui change ce faciès. Pour utiliser cette loi, il faudrait donc être en mesure d'estimer la variation de chaque propriété intervenant dans le modèle et de les relier à la porosité. Quoiqu'il en soit, un tel modèle sous-estimerait l'influence des gorges sur la perméabilité (Reis et Acock, 1994 ; Saripalli et *al.*, 2001). L'utilisation de la loi requiert en effet implicitement une déformation de la géométrie uniforme, car elle repose sur la prise en compte du diamètre hydraulique moyen (Carman, 1937). Or la représentativité de celui-ci peut être mise à défaut selon le régime réactionnel.

L'atout de l'approche réseau est de déterminer les lois  $K-\Phi$ , non pas à l'aide de paramètres moyennés indépendamment les uns des autres, mais à partir des déformations locales, basées sur une résolution précise du transfert et du transport. Ces lois pourront être, le cas échéant, exprimées à l'aide de fonctions puissances ou polynomiales.

## 2.1 Pour un réseau uniforme

Différentes relations perméabilité-porosité ont été obtenues en fonction des nombres adimensionnels macroscopique ( $\chi$ ) et microscopique ( $PeDa$ ). Ces lois ont été tracées (*cf.* FIG. 47) pour un phénomène de précipitation au sein d'un réseau uniforme (purement monodisperse). Ses caractéristiques sont celles décrites lors de l'étude des coefficients de proportionnalité du transport réactif (*cf.* p.121). Les grandeurs pétrophysiques ont été normalisées par leur valeur initiale respective.

La figure FIG. 47 montre que si  $\chi$  est grand devant 1, les flux réactifs sont prépondérants vis-à-vis des flux convecto-dispersifs et le régime est limité par le transport macroscopique. La précipitation est alors confinée aux grands pores, générant une chute marquée de la porosité pour une faible baisse de perméabilité. Lorsque  $\chi$  est inférieur à 1, le régime est limité par la réaction apparente. Le dépôt est réalisé le long de plusieurs chemins d'écoulement, voire dans tout le volume poreux. Ceci diminue la conductivité des différents chenaux et provoque donc une baisse de la perméabilité, baisse d'autant plus intense que l'ensemble du réseau est affecté.

La variation du dépôt à l'échelle locale  $a$ , quant à elle, a un impact du second ordre sur les propriétés pétrophysiques. Ses effets sont donc uniquement repérables lorsque le champ devient uniforme et que les disparités à l'échelle globale s'amenuisent. Aussi, les conséquences seront plus importantes pour un nombre  $\chi$  faible. La précipitation préférentielle dans les gorges à fort  $PeDa$  se traduit, à l'échelle de la carotte, par une accentuation de la baisse de perméabilité.

En conclusion, l'augmentation de  $Pe$ , qui correspond à une diminution du rapport  $\chi$ , accélère la chute de la perméabilité, tandis que l'augmentation de  $PeDa$  produit deux effets contradictoires. D'un point de vue macroscopique, elle entraîne une baisse de la porosité en confinant le soluté dans certaines zones du milieu (hausse de  $\chi$ ), alors que microscopiquement elle provoque une diminution de la perméabilité en accentuant le rôle du transfert diffusif radial favorisé dans les petits volumes.

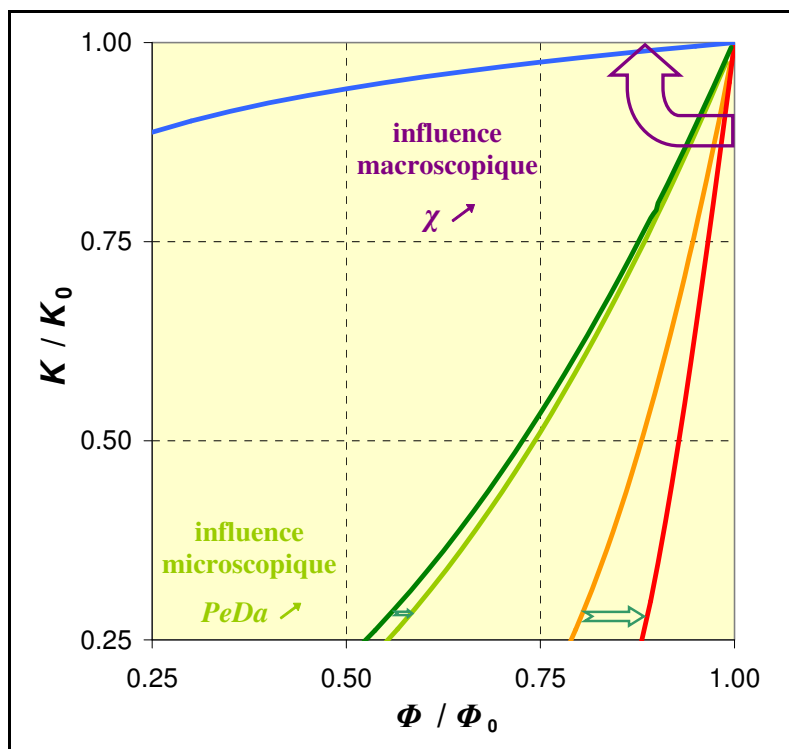


FIG. 47 Influence des nombres adimensionnels sur les lois  $K-\Phi$

## 2.2 Pour un milieu réel

Nous simulons, dans cette section, une dissolution se déroulant dans une roche calcaire loin du puits, pour laquelle le déséquilibre chimique est suffisamment faible pour que l'hypothèse de quasi-statisme soit valide (cf. (20)). Outre la calibration classique du réseau de pores, qui rend celui-ci représentatif d'un point de vue hydraulique, nous devons, pour correctement rendre compte des réactions surfaciques, estimer la surface spécifique réactive globale du réseau  $\sigma_r$  à partir d'une expérience d'acidification (cf. partie III). En effet, nous ne pouvons nous contenter d'évaluer ce paramètre à partir des surfaces et volumes conceptuels de l'approche réseau. La surface réactive de chaque élément est alors calculée en supposant que la variation proportionnelle à l'inverse du rayon reste valide, mais nous modifions le préfacteur en le multipliant par un correctif. Celui-ci tient compte de la fraction réelle de la surface spécifique sujette aux réactions. Cette fraction est supposée uniforme à l'échelle de l'échantillon. Sa valeur est déterminée pour rendre compte de la réaction apparente (Brosse et al., 2005).

Six régimes d'écoulement réactif ont été simulés en régime asymptotique, en jouant sur les nombres adimensionnels microscopiques  $Pe$  et  $PeDa$ . Le nombre macroscopique  $\chi$  a été obtenu a *posteriori* à l'aide des relations (227) et (230). Les valeurs présentées dans le Tableau 7 récapitulatif ont été arrondies à l'ordre de grandeur le plus significatif. Il s'agit des valeurs initiales car les nombres adimensionnels évoluent suite aux modifications structurales. Les lois  $K-\Phi$  ont été tracées jusqu'à une variation de perméabilité de 100% ou de porosité de 10% (cf. FIG. 48). Afin de faciliter leur commentaire, l'épaisseur des couches dissoutes à la fin du processus a été donnée en fonction du diamètre initial de la restriction (cf. FIG. 49). Pour une comparaison plus aisée, corps de pore et canaux ont été représentés sur le même graphique. Comme ils sont initialement corrélés, le rapport entre les diamètres initiaux est simplement égal au rapport d'aspect moyen valant 5,24.

Tableau 7 Nombres adimensionnels initiaux pour les dissolutions simulées sur milieu réel

	cas 1	cas 2	cas 3	cas 4	cas 5	cas 6
$PeDa$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	1000	1000	0,1	0,1
$Pe$	0,01	100	$10^4$	0,01	1	100
$\chi$	$10^{-3}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	100	1	$10^{-3}$

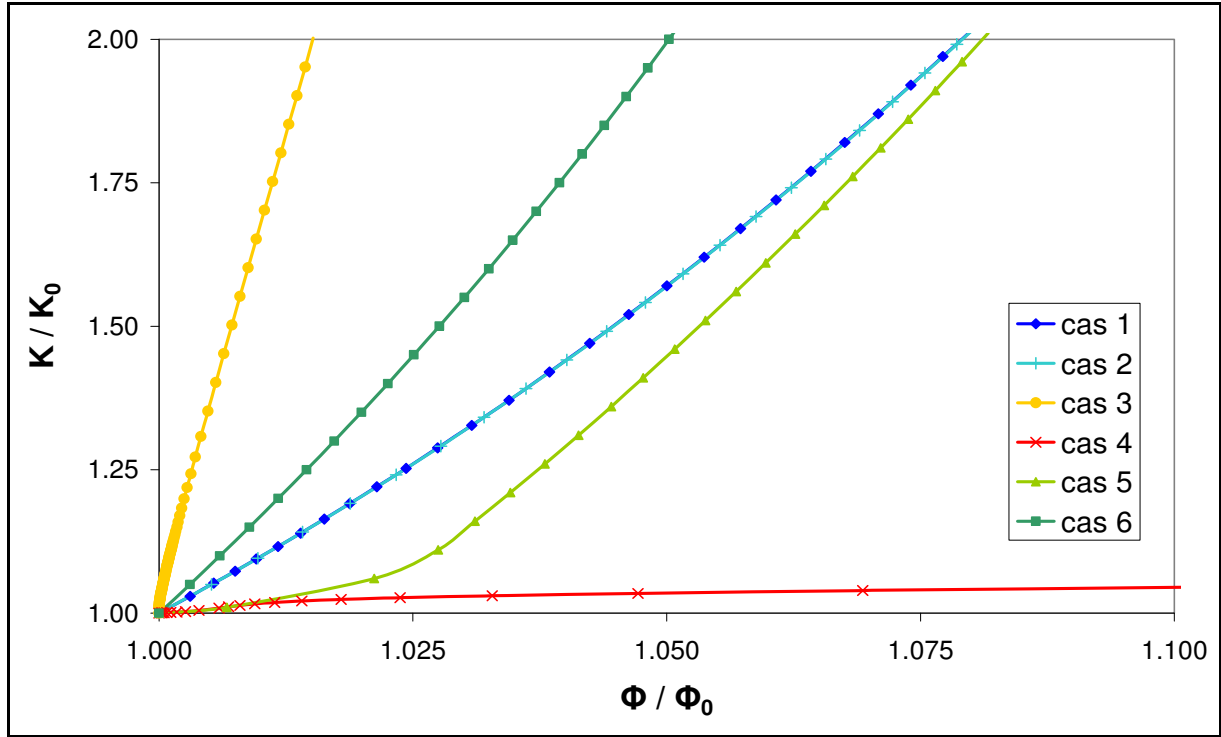


FIG. 48 Relations  $K-\Phi$  pour différents  $PeDa$  et  $\chi$  pour une dissolution dans un milieu réel

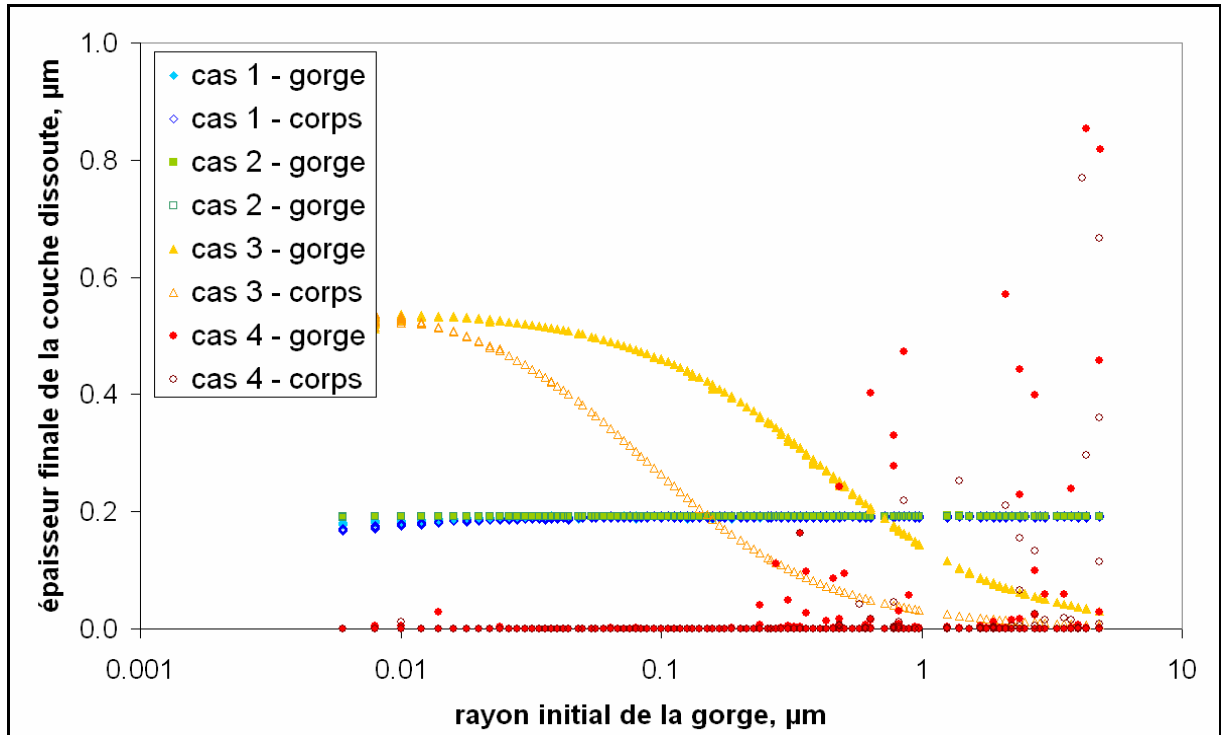


FIG. 49 Épaisseur de la couche dissoute en fonction de la distribution initiale de tailles de pores

Pour un  $PeDa$  faible (cas 1 et 2), les réactions surfaciques sont suffisamment lentes pour que la diffusion rende uniforme la concentration du soluté tant à l'échelle du pore qu'à l'échelle de la carotte ( $\chi \ll 1$ ). Par conséquent, la convection n'est pas nécessaire pour assurer le transport et les lois  $K-\Phi$  sont indépendantes de  $Pe$  dans ce cas (cf. FIG. 48). Une preuve de l'uniformité du champ de concentration se trouve dans l'uniformité du motif de dissolution (cf. FIG. 49). Nous observons, néanmoins, une dissolution très légèrement plus faible dans les petits volumes pour  $Pe=10^{-2}$  (cas 1). En effet, bien qu'en moyenne  $\chi$  vaut  $10^{-3}$  pour cette simulation, le transport macroscopique commence à être insuffisant au regard du terme source dans les plus petits éléments : à cause de leur cinétique apparente plus importante, liée à leur surface spécifique réactive, ils sont toujours plus proches de l'équilibre chimique. Ceci souligne la difficulté de caractériser le régime réactif en utilisant un unique nombre adimensionnel moyenné lorsque la distribution de tailles de pores est très polydisperse. En effet, les figures de dissolution sont liées aux valeurs locales de ces nombres. Ceci voudrait dire que les nombres adimensionnels moyennés pourraient servir à comparer les motifs de dissolution ou de précipitation uniquement si les faciès sont proches. En effet, il y a similitude entre deux phénomènes, si les nombres adimensionnels sont égaux et si la topologie et la géométrie sont équivalentes par homothétie. Par conséquent, pour deux faciès différents, les transitions entre les régimes n'ont pas lieu pour des valeurs identiques, même si les tendances extrêmes sont toujours vérifiées.

Pour le cas 3, l'ensemble du réseau reste impacté par la dissolution ( $\chi=10^{-6}$ ) même si la réaction est importante au regard de la diffusion ( $PeDa=10^3$ ) car l'écoulement est très rapide ( $Pe=10^4$ ). Puisque le déséquilibre chimique moyen est uniforme, la dissolution est fonction uniquement du transfert de masse et donc des spécificités géométriques locales. Comme tous les canaux et tous les pores ont respectivement la même morphologie, ces spécificités se réduisent à la distribution de tailles de pores. Aussi, pouvons nous observer une corrélation entre l'intensité de la dissolution et le rayon sur la figure FIG. 49. Puisque  $PeDa$  est élevé, la déformation a lieu principalement dans les petits volumes, et particulièrement dans les restrictions. Cette dissolution dans les petits éléments favorise l'augmentation de perméabilité puisque cette dernière est essentiellement limitée par leur basse conductivité.

Lorsque  $PeDa$  est élevé et  $Pe$  faible (cas 4), le transport réactif est limité par le transport macroscopique ( $\chi=100$ ). Le déséquilibre chimique moyen n'est élevé qu'au voisinage des grands pores. Ainsi, le motif de dissolution à l'échelle du réseau est hétérogène (la dissolution n'impacte pas l'ensemble du réseau). Par conséquent, à cause des conditions sur la topologie, l'épaisseur de la couche dissoute n'est plus corrélée au rayon. Par exemple, un petit pore peut être dissous, s'il est voisin d'un plus grand, alors qu'un pore de taille intermédiaire ne le sera point. Nous remarquons, cependant, qu'en moyenne les grands pores ont bien une couche dissoute plus importante en raison de l'influence macroscopique. D'un point de vue pétrophysique, ceci conduit à une moindre augmentation de  $K$ .

Avec le cas 5, nous avons dépeint un changement de régime d'écoulement réactif. Au cours du processus de dissolution,  $PeDa$  et  $Pe$  augmentent en raison de l'agrandissement des rayons, mais  $Pe$  croît plus vite, puisque l'écoulement est aussi amélioré à travers la hausse des conductivités. Par conséquent, le régime réactif macroscopique, initialement fixé à une valeur intermédiaire ( $\chi=1$ ) devient limité par les réactions apparentes ( $\chi < 1$ ). Le soluté n'est plus confiné au voisinage des grands pores mais est transporté le long des chemins d'écoulement principaux, ce qui conduit à une hausse significative de perméabilité. La nouvelle pente est environ égale à celle du cas 6, qui est caractérisé par un même  $PeDa$ . Nous avons vu en effet que pour  $\chi$  faible, l'effet microscopique devient prépondérant (cf. FIG. 47). Autrement dit, les variations des propriétés pétrophysiques sont principalement contrôlées par le transfert de masse locale gouverné par  $PeDa$ .

### 3 Application potentielle à la diagenèse

Puisque nous sommes en mesure d'établir des lois  $K-\Phi$  de dissolution et de précipitation, nous pouvons potentiellement modéliser l'évolution des propriétés pétrophysiques au cours de la diagenèse.

La diagenèse regroupe l'ensemble des mécanismes physico-chimiques responsables de la transformation des sédiments en roches sédimentaires. Lors de la diagenèse, une partie des sédiments est dissoute puis transportée. Au cours du transport, le changement des conditions thermodynamiques cause la précipitation des ions conduisant à la cimentation des sédiments et à la formation de la roche (lithification). Ces changements thermodynamiques sont dus, soit à des variations des propriétés physiques (pression, température), soit à des modifications de la composition chimique (mélange avec d'autres espèces dissoutes). Les minéraux peuvent être ensuite redissous puis cristallisés à nouveau. L'alternance de ces cycles de dissolution et de précipitation conduit à l'évolution progressive du milieu.

La diagenèse est donc un processus transformant un milieu poreux granulaire homogène en un milieu consolidé hétérogène. Les propriétés pétrophysiques des roches sédimentaires obtenues dépendent étroitement du cycle diagénétique qui modifie les porosités et perméabilités initiales. Le développement inégal de la diagenèse en temps et en espace est responsable des hétérogénéités constatées tant à l'échelle locale qu'à l'échelle du bassin sédimentaire.

Une meilleure compréhension de ces phénomènes permettrait donc d'extrapoler plus sûrement les caractéristiques des roches à partir des échantillons qui ont pu être prélevés et analysés. Appliquées au domaine pétrolier, ces informations conduiraient à un meilleur développement du champ en améliorant la caractérisation du gisement. D'une part, les réserves pourraient être évaluées plus précisément s'il est possible d'estimer l'évolution de la porosité due à la diagenèse, qui a un impact direct sur la quantité d'hydrocarbures potentiellement accumulée. D'autre part, le plan de production pourrait être adapté aux perméabilités estimées en optimisant pour le mieux les facilités d'extraction. Ainsi, la reconstruction du cycle diagénétique serait un moyen de mieux caractériser les hétérogénéités, et fournirait donc une aide appréciable lors de l'élaboration du scénario de production.

Actuellement, il n'existe pas de méthodes donnant l'évolution des perméabilités et des porosités au cours de la diagenèse à l'échelle de la carotte. Néanmoins, pour un faciès, c'est-à-dire un type de roche donné plus ou moins associé à une histoire diagénétique particulière, les géologues résument leurs observations dans des corrélations empiriques (Lucia, 2007). De même pour une roche donnée, il existe des modèles pétrophysiques reliant la perméabilité à la porosité (Carman, 1937). Toutefois, ces lois sont incapables de prédire une variation quantifiable de perméabilité, suite à une évolution de porosité, lorsque la structure varie. Nous avons vu que cette limitation pouvait être comblée à l'aide de la modélisation proposée du transport réactif au sein d'un réseau de pores.

Nous ne nous intéresserons pas ici au scénario diagénétique mais considérerons uniquement son impact sur les propriétés pétrophysiques. Brièvement, ce scénario, établi par les géologues, indique l'époque de formation du bassin sédimentaire et la structure initiale du milieu en effectuant des analogies avec les mécanismes de sédimentations actuelles (on suppose que les mêmes causes conduiront aux mêmes effets). Ensuite, la chronologie des alternances entre précipitation et dissolution est établie à partir d'observations pour distinguer, en particulier, les cycles de transgression et de régression de la mer.

Dans ce qui suit, ce cycle sera choisi de manière arbitraire : nous réalisons deux étapes de précipitation suivie à chaque fois d'une étape de dissolution. La perméabilité et la porosité ont été normalisées par leur valeur initiale. En effectuant ces expériences numériques sans apport net de matière extérieure, et en faisant en sorte qu'à la fin de la période de dissolution, ait été dissoute la totalité du soluté préalablement précipité, nous retrouvons, à la fin du cycle, une porosité égale à la porosité initiale (en supposant que les cristaux formés ou enlevés aient le même volume massique). Cependant, cela ne signifie nullement que l'on retrouve la distribution initiale. D'où une modification probable de la perméabilité.

### 3.1 Pour un réseau uniforme

Nous simulons ce cycle dans un réseau tridimensionnel de 1000 pores (10x10x10) pour un nombre de Péclet microscopique égal à 10. Si les vitesses intrinsèques de la dissolution et de la précipitation sont identiques, nous ne constatons, à la fin du cycle, aucune évolution de perméabilité. En effet, la phase de précipitation annule simplement l'effet de la dissolution. Aussi, nous supposons dorénavant que la dissolution est mille fois plus lente que la précipitation : le nombre de Péclet-Damköhler vaudra respectivement 0,01 et 10.

Dans ce cas, la précipitation s'effectue essentiellement dans les canaux, alors que la dissolution est uniforme. Par conséquent, au cours du cycle diagénetique, nous aurons un agrandissement de la taille des pores et une réduction de la taille des seuils, ce qui explique la chute de perméabilité. Ainsi, puisque la précipitation et la dissolution ne causent pas la même déformation, à cause de régimes réactionnels différents, le cycle diagénetique conduit à l'accentuation de la différence entre pores et restrictions (augmentation du rapport d'aspect).

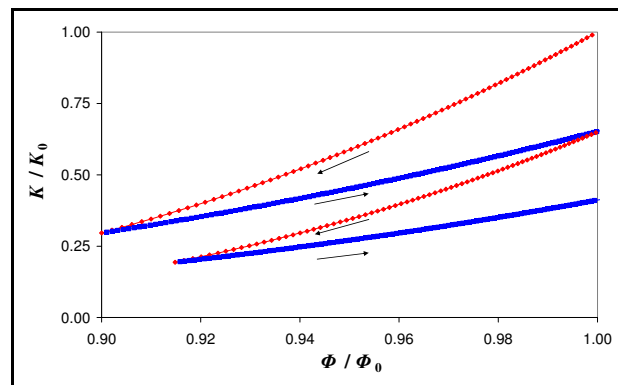


FIG. 50 Cycle diagénetique dans un réseau uniforme  
rouge = précipitation      bleue = dissolution

### 3.2 Avec une distribution de tailles de pores

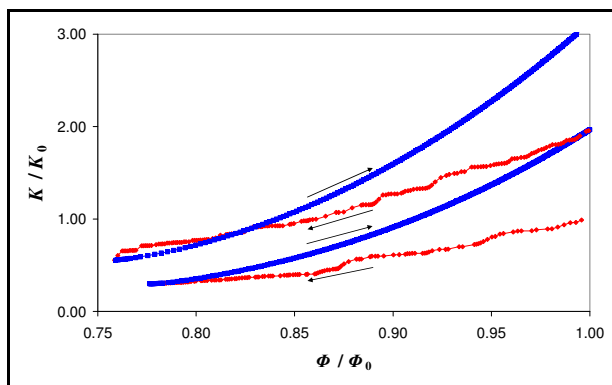


FIG. 51 Cycle diagénetique pour une distribution de tailles de pores

Bien qu'ayant choisi des régimes réactionnels moyens identiques au cas précédent ( $Pe=10$ ,  $PeDa=10$  pour la précipitation et  $PeDa=0,01$  pour la dissolution), l'hétéroclité des diamètres génère une hétérogénéité au sein du régime réactionnel. Ainsi, nous avons constaté qu'il existe près de deux ordres de grandeur entre le coefficient réactionnel apparent des grands et des petits éléments. Par conséquent, il y a une plus grande concentration dans les pores qui se traduit par une chute plus prononcée de la porosité au cours des précipitations.

La dissolution reste, quant à elle, sensiblement uniforme car le  $PeDa$  maximal est encore suffisamment faible. Cependant, la modification de la partie précipitation bouleverse entièrement l'allure du cycle diagénétique (*cf.* FIG. 51). En effet, les matières dissoutes dans les restrictions se déposent dans les pores ce qui conduit à une hausse très importante de la perméabilité. Ainsi, il est possible d'observer un cycle diagénétique totalement différent malgré des nombres adimensionnels moyens identiques. Cela souligne encore l'importance des régimes locaux.

En résumé, ces simulations ont montré que, pour le régime réactif choisi, nous avons, dans le cas où la structure initiale est homogène, une décroissance de perméabilité, alors que pour une certaine distribution hétérogène, ce même régime conduit à l'augmentation de celle-ci. Autrement dit, de petites perturbations initiales au sein du milieu seraient en mesure de conduire à de profondes hétérogénéités au cours de la diagenèse. Ces différences se traduisent *in fine* par de fortes variations spatiales de la lithologie qui compliquent l'extrapolation des propriétés pétrophysiques à partir de celles mesurées sur les échantillons prélevés.

## Conclusion

---

Nous avons élaboré un modèle, basé sur l'approche du réseau de pores, pour décrire et simuler les phénomènes de dissolution et de précipitation se déroulant loin du puits. Cette limitation nous assure généralement un déséquilibre chimique assez faible pour valider l'hypothèse de quasi-statisme et un écoulement assez lent (au regard de la longueur caractéristique des pores) pour que la solution asymptotique puisse pleinement se développer. Ces deux conditions nous permettent d'entreprendre une résolution pas à pas du phénomène : transport à géométrie constante puis modifications structurales à l'aide de la solution asymptotique, invariante dans le temps à une relaxation près.

Nous avons étudié le régime libre du transport réactif (pas de flux extérieurs imposés), en rendant le réseau totalement périodique. Au sein d'un simulateur, où le réseau est équivalent à une maille continue, les conditions aux limites imposées seront les concentrations des mailles voisines (conditions de Dirichlet). Le régime forcé pourrait être exprimé en fonction des caractéristiques du régime libre si le problème était linéaire. Ce n'est malheureusement pas le cas puisque les paramètres de l'équation macroscopique sont fonction du champ de concentration. Aussi, il faut s'assurer que les conditions imposées soient voisines de la concentration moyenne du régime libre, pour que celui-ci puisse être utilisé. Pour cela, il suffirait d'utiliser une discrétisation suffisamment fine.

Le champ de concentration est résolu en écrivant pour chaque nœud la conservation des flux. Ces derniers sont déduits de la résolution analytique de l'équation macroscopique de transport au sein des capillaires entre pores. Le système matriciel est non linéaire en régime asymptotique à cause de la relaxation du champ, dont la fréquence est supposée uniforme à l'échelle du réseau en vue d'une homogénéisation future. Le système est résolu itérativement à l'aide de la méthode de Newton-Raphson.

Pour une intégration au sein des simulateurs utilisant l'approche du *continuum*, les coefficients macroscopiques de l'équation de transport ont été calculés à l'échelle du réseau. Plus précisément, nous avons évalué la modification de ces coefficients due à l'intensité des réactions surfaciques mesurée au sein du nombre de Péclet-Damköhler. Le cas de référence ( $PeDa$  nul) serait le cas observé pour des réactions volumiques pour lesquels le transfert de masse est négligeable. Les coefficients de réaction, de convection et de dispersion ont été expliqués en distinguant l'effet microscopique, directement dû au transfert de masse, et l'effet macroscopique, découlant des variations du déséquilibre chimique moyen causées par les modifications des flux de transport. Il s'est avéré que la cinétique apparente dépendait plus de l'effet microscopique que de la topologie, *a contrario* de la vitesse et de la dispersion du soluté qui sont avant tout des paramètres du transport. Ces derniers sont donc fortement fonction du faciès.

Nous avons aussi dressé des lois perméabilité-porosité que nous avons commentées à l'aide d'une classification des figures de précipitation et de dissolution. Cette classification a été effectuée,



soit en confrontant écoulement ( $Pe$ ) et réaction ( $PeDa$ ) normalisés par la diffusion, soit en distinguant efficacités de transfert ( $PeDa$ ) et de transport ( $\chi$ ). Dans ce dernier cas, il s'est avéré que l'effet du transfert est du second ordre par rapport à celui du transport. En effet, ce dernier contrôle la localisation globale des déformations, alors que  $PeDa$  gouverne la rapidité de ces déformations dans les zones affectées. L'impact du transfert, qui se traduit par une déformation préférentielle dans les seuils et les petits pores, est donc plus visible lorsque le transport est suffisant pour uniformiser le déséquilibre chimique moyen. Comparée à une déformation uniforme, pour laquelle la réaction est limitante aussi bien au niveau microscopique ( $PeDa \ll 1$ ) que macroscopique ( $\chi \ll 1$ ), la variation de perméabilité est plus grande, pour un même changement de porosité, lorsque la cinétique devient limitée par le transfert de masse, à condition que les réactions restent limitantes à l'échelle du réseau (grâce à un écoulement plus rapide par exemple). Au contraire, si le transport devient limitant au niveau macroscopique ( $\chi \gg 1$ ), la variation de perméabilité est plus faible.

Pour terminer, nous insistons sur le fait que la dissolution est un processus instable au niveau macroscopique alors que la précipitation est instable au niveau microscopique. En effet, même si le transport réactif est équivalent après adimensionnement, les modifications structurales induites sont différentes. Pour un transport (macroscopique) limitant, la réaction est prépondérante dans les grands volumes. Ainsi, pour la dissolution, les grands pores deviendront de plus en plus grands alors que, pour la précipitation, l'écart avec la moyenne des tailles se réduira. La manifestation de cette instabilité est le phénomène de "wormholing" où le fluide réactif passera le long d'un chemin qui captera peu à peu tout le débit. A l'inverse, pour un transfert limitant, la déformation est plus intense dans les petits éléments. Ceci conduit pour la précipitation à un colmatage accéléré des restrictions étroites et donc à une perte de connectivité.



## **PARTIE III**

### **CONFRONTATION EXPÉRIMENTALE**

# Nomenclature

Sauf surdéfinition par la présente nomenclature, les anciens symboles conservent leur sens.

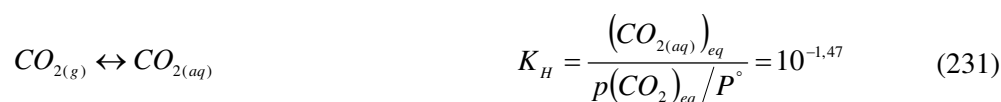
<b>LETTRES LATINES</b>		$\Delta H_f$	enthalpie de formation ( $M.L^2.T^{-2}.N^{-1}$ )
$A$	constante d'Arrhenius ( $L^{-2}.T^{-1}.N$ )	$\kappa$	constante de vitesse de réaction linéarisée (passage à une cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre) ( $L.T^{-1}$ )
$C^\circ$	concentration standard = 1 mol.L <sup>-1</sup> ( $L^{-3}.N$ )	$\lambda$	exposant de loi puissance
$C_p$	capacité calorifique molaire ( $M.L^2.T^{-2}.\Theta^{-1}.N^{-1}$ )	$\nu$	coefficient stœchiométrique
$E_a$	énergie d'activation ( $M.L^2.T^{-2}.N^{-1}$ )	$\xi$	degré d'avancement ( $L^{-3}.N$ )
$G$	enthalpie libre ou énergie de Gibbs ( $M.L^2.T^{-2}$ )	$\sigma$	surface spécifique ( $L^{-1}$ )
$H$	enthalpie ( $M.L^2.T^{-2}$ )	$\sigma_r$	surface spécifique réactive ( $L^{-1}$ )
$k$	constante de vitesse de réaction ( $L^{-2}.T^{-1}.N$ )	$\tau$	épaisseur de couche dissoute (L)
$K_0$	constante de solvatation	$\varphi$	densité de flux net de dissolution/précipitation du minéral ( $L^{-2}.T^{-1}.N$ )
$K_a$	constante d'acidité	$\varphi_c$	densité de flux net de création/disparition d'une espèce chimique dissoute ( $L^{-2}.T^{-1}.N$ )
$K_H$	constante de Henry		
$K_r$	constante d'équilibre		
$K_s$	produit de solubilité		
$p$	pression partielle ( $M.L^{-1}.T^{-2}$ )		
$P$	pression ( $M.L^{-1}.T^{-2}$ )		
$px$	= - log x		
$Q$	produit d'activité		
$R$	constante des gaz parfaits ( $M.L^2.T^{-2}.\Theta^{-1}.N^{-1}$ )		
$s$	solubilité ( $L^{-3}.N$ )		
$S$	degré de saturation		
$T$	température ( $\Theta$ )		
$V_m$	volume molaire ( $L^3.N^{-1}$ )		
$x_m$	fraction molaire		
<b>LETTRES GRECQUES</b>			
$\Delta_r H$	enthalpie (libre) de réaction ( $M.L^2.T^{-2}.N^{-1}$ )		
$\Delta_r G$			
$\Delta_r x$	somme réactionnelle (dimension de x)		
		<b>EXPOSANTS ET INDICES</b>	
		0	à l'état initial
		$\infty$	à l'état final
		<i>aq</i>	à l'état aqueux
		<i>c</i>	relatif au canal
		<i>cu</i>	relatif à la cellule-unité
		<i>eq</i>	à l'équilibre
		<i>g</i>	à l'état gazeux
		<i>m</i>	relatif au minéral (sauf pour $V_m$ )
		<i>p</i>	relatif au pore
		<b>SYMBOLES</b>	
		°	conditions standard
		( )	activité
		[ ]	concentration ( $L^{-3}.N$ )

# Prérequis de chimie

Le modèle de transport réactif a pour vocation première d'être appliqué à la simulation de l'évolution des propriétés pétrophysiques causée par une injection de CO<sub>2</sub>. Les réservoirs carbonatés représentant un quart des réservoirs connus et plus de 40% des réserves d'huile, il s'avère intéressant de considérer l'impact du CO<sub>2</sub> sur les carbonates. C'est pourquoi nous considérons ici les réactions liées à la géochimie du carbonate de calcium. Ce chapitre a pour vocation de rappeler le système calco-carbonique ainsi que quelques notions thermodynamiques et cinétiques sur ces espèces.

## 1 Système calco-carbonique

Le CO<sub>2</sub> gazeux se dissout assez facilement dans l'eau, comparativement aux autres gaz. A l'équilibre, d'après la loi de Henry, la pression partielle du gaz et sa concentration dissoute sont proportionnelles. Le coefficient de proportionnalité  $K_H$  est la constante de Henry :

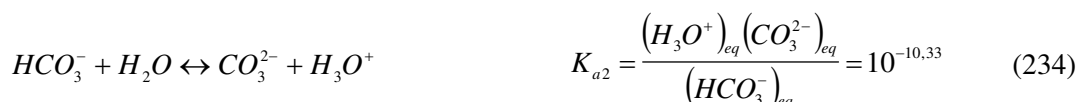


où ( ) désigne l'activité de l'espèce (sans dimension). Pour des solutions suffisamment diluées, elle peut être confondue avec la concentration normalisée par la valeur standard ( $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Le CO<sub>2</sub> dissous peut être solvaté, *i.e.* entouré par des molécules de solvant, l'eau dans notre cas. Cependant la solvation est assez faible. Par ailleurs, comme il n'est pas aisé de distinguer ces deux formes de CO<sub>2</sub>, les constantes thermodynamiques sont couramment écrites pour l'espèce dissoute en générale, notée H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>.



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> est en équilibre avec les autres espèces carbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> selon les réactions acido-basiques suivantes :



Pour terminer, la concentration de l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est reliée à celle de l'ion calcium *via* le produit de solubilité  $K_s$  du carbonate de calcium solide (souvent minéralisé sous forme de calcite) :



Les constantes thermodynamiques précédentes ont été évaluées dans les conditions standard : température de 25°C et pression de 1 bar (Shiraki et Brantley, 1995).

L'étude de la réaction globale est relativement complexe puisque le dioxyde de carbone dissous  $H_2CO_3^*$  est à la fois une espèce carbonate, ce qui tendrait à déplacer l'équilibre (235) dans le sens de la précipitation, et un acide, qui d'après les réactions (233) et (234) diminuerait la concentration en  $CO_3^{2-}$  et donc favoriserait la dissolution. Le pH joue donc un rôle fondamental en contrôlant l'espèce carbonate dominante. Selon sa valeur, il est possible de combiner les différentes réactions pour écrire la résultante qui devrait avoir lieu (cf. Tableau 8). Rappelons qu'une base est prédominante par rapport à son acide (au moins 10 fois plus concentrée) si le pH de la solution est supérieur au produit d'acidité  $pK_a$  augmentée d'une unité.

Tableau 8 Réaction principale selon le pH (d'après Chou et al. (1989))

$pK_{a1}$	$H_2CO_3^*$ et $H_3O^+$	dissolution acide et dégazage de $CO_2$ si pression faible (cf. (231)) : $CaCO_3 + H_3O^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_{2(g)} + H_2O$ dans le cas contraire attaque de la calcite par $H_2CO_3^*$ : $CaCO_3 + H_2CO_3^* \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
	$HCO_3^-$ et $OH^-$	$CaCO_3 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$ dissolution (précipitation) accompagnée d'une hausse (baisse) du pH, ce qui accélère le retour à l'équilibre en augmentant (diminuant) la concentration de $CO_3^{2-}$
$pK_{a2}$	$CO_3^{2-}$ et $OH^-$	$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ dissolution insignifiante car calcite peu soluble ( $K_s$ très faible). Pour la précipitation, la consommation de $CO_3^{2-}$ déplace la réaction (234) vers la gauche et diminue donc le pH.
	$pH$ ↓	

Du Tableau 8, nous constatons que si le pH n'est pas maintenu, la réaction de précipitation aura principalement lieu dans des solutions faiblement basiques : autour de 8,5 (Reddy et Nancollas, 1971 ; Lee et al., 1996). Pour une composition complexe, il est difficile de prévoir la réaction principale en raison des compétitions entre espèces, telles que l'ion magnésium pour le calcium ou l'ion sulfate pour le carbonate.

## 2 Notions thermodynamiques

### 2.1 Définition du degré de saturation

La dissolution / précipitation du carbonate de calcium est régie par la réaction élémentaire de solubilisation (235). Pour appréhender l'écart à l'équilibre thermodynamique, on commente généralement le degré de saturation, noté  $S$  :

$$S = \frac{Q}{K_s} \quad \text{où } Q = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \text{ est le produit d'activité} \quad (236)$$

Si  $S$  vaut 1, la solution est à l'équilibre. Par contre, quand  $S$  est inférieur à 1, la solution est sous-saturée et la calcite se dissout pour augmenter le produit d'activité  $Q$  et diminuer  $S$ . Lorsque  $S$  est supérieur à 1, le système est dit sursaturé et les espèces ioniques précipiteront. Des considérations cinétiques de métastabilité peuvent néanmoins contrecarrer le retour à l'équilibre.

Le degré de saturation est un critère thermodynamique. Il peut donc être relié à la variation de l'enthalpie libre libérée par la réaction, encore appelée énergie de Gibbs et notée  $\Delta_r G$  :

$$\Delta_r G_{(T,P)} = \Delta_r G^\circ_{(T)} + RT \ln Q + \Delta_r V_{m(T)} \cdot (P - P^\circ) \quad (237)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfait valant environ  $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

$\Delta_r G^\circ$  est l'enthalpie standard de la réaction fictive (réactifs et produits étant considérés comme des corps purs). Elle ne dépend que de  $T$ . Le second terme tient compte du mélange. Le dernier évalue la modification d'enthalpie pour une réaction ne se produisant pas à la pression standard  $P^\circ$  de 1 bar.  $\Delta_r V_m$  est la somme relative des volumes molaires à la température considérée. Pour écrire la relation (237), nous avons supposé qu'elle ne dépendait pas de la pression :

$$\Delta_r V_{m(T)} = V_m(CO_3^{2-}) + V_m(Ca^{2+}) - V_m(CaCO_3) \quad (238)$$

À l'équilibre, le système se trouve dans un puits énergétique :  $\Delta_r G$  est nul. Comme le produit d'activité  $Q$  équivaut alors à  $K_s$ , nous avons, d'après l'expression (237),

$$K_s = K_s^\circ \exp\left(-\frac{\Delta_r V_{m(T)} \cdot (P - P^\circ)}{RT}\right) \quad \text{où, par définition, } K_s^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (239)$$

Alors, en injectant les relations (239) et (237) dans (236), nous relierons le degré de saturation  $S$  à l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  :

$$S = \exp\left(\frac{\Delta_r G}{RT}\right) \quad (240)$$

## 2.2 Influence de la température et de la pression

D'après l'expression (239), le degré de saturation dépend, en plus des activités des ions, de la pression et de la température. Intéressons nous en premier lieu à la température et supposons qu'une solution, à la pression standard, varie d'une température  $T_1$  à  $T_2$ . Puisque, pour une solution très diluée, l'activité d'une espèce est égale à sa concentration, nous pouvons négliger l'influence de  $T$  sur le produit d'activité  $Q$  (cf. (236)), de sorte que la température n'agisse qu'à travers le produit d'équilibre :

$$\frac{S(T_1, P^\circ)}{S(T_2, P^\circ)} = \frac{K_s(T_2, P^\circ)}{K_s(T_1, P^\circ)} = \frac{K_s^\circ(T_2)}{K_s^\circ(T_1)} \quad (241)$$

Or la variation de  $K_s$  causée par une variation infinitésimale de température est donnée en fonction de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  par la relation de Van't Hoff :

$$\frac{\partial \ln K_s^\circ}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad (242)$$

Pour aller plus en avant, nous devons évaluer l'enthalpie  $\Delta_r H^\circ$ . Or pour une pression donnée, la capacité calorifique molaire d'un corps, notée  $C_p$ , est définie comme la dérivée de l'enthalpie par la température. Comme les capacités calorifiques ne dépendent que faiblement de la température, elles seront approximées par leur valeur à 298 K (cf. Tableau 9). Pour la réaction de dissolution (235), nous avons donc :

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \Delta_r C_p \cdot (T - T_0) \quad (243)$$

où  $\Delta_r C_p = C_p(\text{CO}_3^{2-}) + C_p(\text{Ca}^{2+}) - C_p(\text{CaCO}_3)$

Nous sommes dorénavant en mesure d'exprimer l'enthalpie standard quelle que soit la température à condition d'en connaître au moins une. La valeur de référence est généralement prise à 298 K. En effet, l'enthalpie standard de réaction peut être exprimée à l'aide des enthalpies de formation de chacune des espèces. Or, par convention, ces valeurs sont tabulées pour une température de 298 K.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_3^{2-}) + \Delta H_f^\circ(\text{Ca}^{2+}) - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) \quad (244)$$

Finalement, la variation du degré de saturation entre deux températures vaut, après intégration de la relation (242) :

$$\frac{S(T_2, P^\circ)}{S(T_1, P^\circ)} = \exp\left(\frac{\Delta_r H_{(298)}^\circ - \Delta_r C_p \cdot 298}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{\Delta_r C_p}{R} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\right) \quad (245)$$

Au vu du Tableau 9, si  $T_2$  est supérieur à  $T_1$ , le terme dans l'exponentielle sera positif et le degré de saturation sera plus élevé tant que la température est supérieure à  $-18^\circ\text{C}$ . Par conséquent, dans les conditions usuelles, la calcite est plus soluble à froid.

L'influence de la pression découle, quant à elle, directement de l'expression (239). Puisque le volume molaire des ions est négatif (cf. Tableau 9) en raison des attractions coulombiennes qui tendent à contracter l'eau,  $\Delta_r V$  est négatif. Remarquons que ne connaissant pas les coefficients de dilatation, les volumes molaires seront uniquement évalués à partir de leur valeur à 298 K. Nous en déduisons finalement que, si  $P_2$  est supérieur à  $P_1$ ,  $S(P_2)$  sera inférieur à  $S(P_1)$  (cf. (246)). Ainsi, la calcite est plus soluble aux fortes pressions.

$$\frac{S(T, P_2)}{S(T, P_1)} = \exp\left(\frac{\Delta_r V_{(r)} \cdot (P_2 - P_1)}{RT}\right) \quad (246)$$

Tableau 9 *Données thermodynamiques du carbonate de calcium (T=298K et P=1bar)*

source : *Handbook of Chemistry and Physics* (Lide, 2007)

Composé	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$C_p$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq.)	-675,0	-318,0	-2,30
Ca <sup>2+</sup> (aq.)	-543,1	-26,0	-18,70
CaCO <sub>3</sub> (calcite)	-1207,8	97,1	36,93
$\Delta_r$	-10,3	-441,1	-57,93

Ces résultats sont résumés au sein de la figure FIG. 52 qui indique l'évolution du degré de saturation pour une solution initialement en équilibre dans les conditions standard (T=298 K et



$P=1$  bar). Concrètement, nous représentons le rapport  $S(T,P) / S(298 K, P^\circ)$ . Les gammes de température et de pression choisies s'échelonnent des conditions "laboratoire" aux conditions "in situ" ( $T=120$  °C,  $P=300$  bars). Il apparaît que l'influence de la pression est du second ordre vis-à-vis de la température. Par ailleurs, le refroidissement de la matrice aux abords du puits, causé par l'injection de fluides, entraînerait une dissolution du  $CaCO_3$ . Celui-ci pourrait reprécipiter lors de sa migration dans le réservoir (réchauffement) ou lors de son transport vers les couches supérieures (baisse de pression).

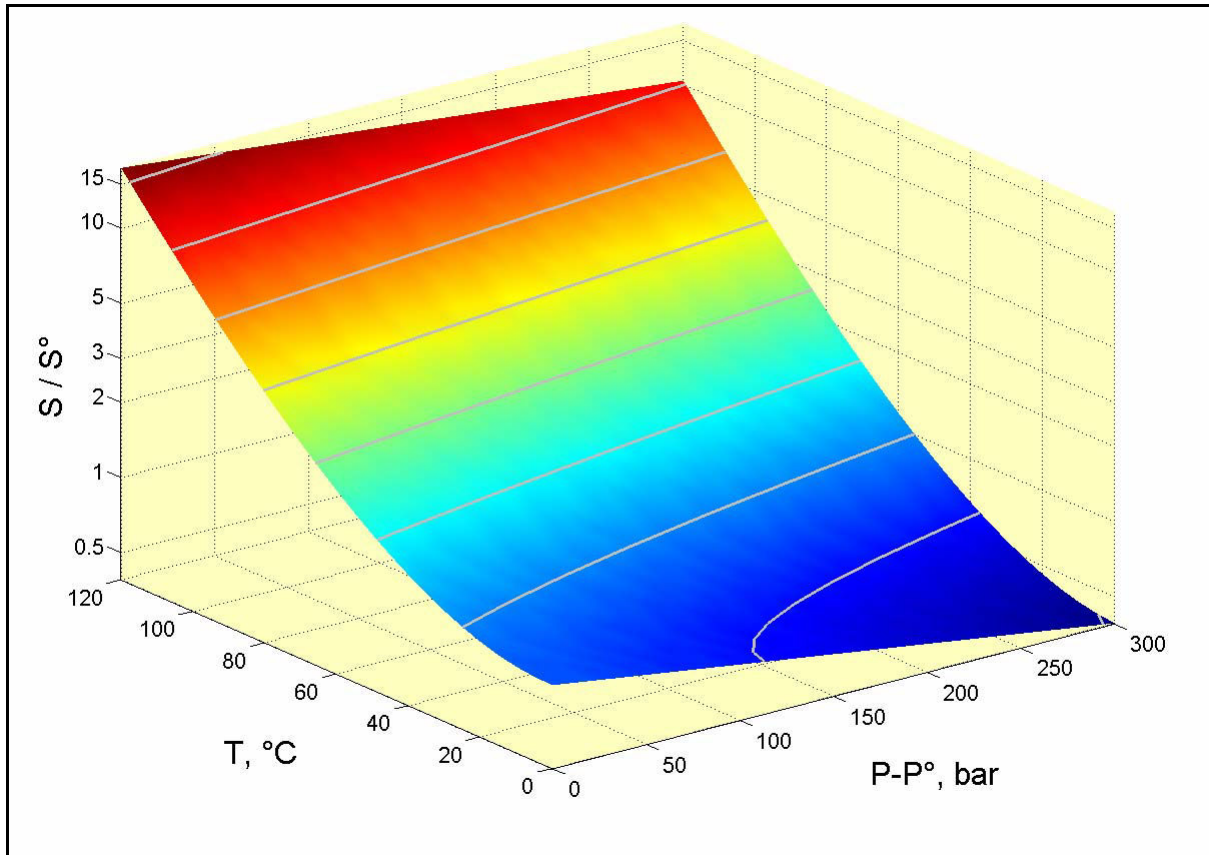


FIG. 52 Degré de saturation  $S$  par rapport à l'état de référence ( $T=298K$  et  $P=1bar$ )

## 2.3 Influence du pH

Nous cherchons à déterminer la quantité de carbonate de calcium que l'on peut dissoudre dans une eau préalablement distillée et sous les conditions normales de température et de pression (25°C, 1 bar). Puisque la concentration des ions  $CO_3^{2-}$  diminue avec le pH, la solubilité augmente avec l'acidité (cf. FIG. 53).

D'après l'équimolarité et en tenant compte des réactions (233) et (234), nous relierons le nombre  $s$  de moles dissoutes au  $pH$  imposé de la solution, ou plus simplement à la concentration en  $H_3O^+$  :

$$s = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3^*] = C^\circ \cdot \sqrt{K_s \cdot \left( 1 + \frac{(H_3O^+)}{K_{a2}} + \frac{(H_3O^+)^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)} \quad (247)$$

Nous insistons sur le fait que l'équation précédente prédit la solubilité du carbonate de calcium dans le cas d'une solution acide tamponnée. Dans le cas contraire, la baisse d'acidité induite par la libération d'une base ( $CO_3^{2-}$ ) diminue la solubilité du carbonate de calcium.

Dans les régions de prédominance de chaque espèce, l'équation générale (247) peut être simplifiée. Les approximations ont été construites à l'aide du  $ps$  défini comme l'opposé du logarithme de la solubilité.

$$\begin{array}{l} \text{domaine de prédominance} \\ \text{de } \text{CO}_3^{2-} \end{array} \quad ps = -\log \frac{s}{C^\circ} \cong \frac{pK_s}{2} \quad (248)$$

$$\begin{array}{l} \text{domaine de prédominance} \\ \text{de } \text{HCO}_3^- \end{array} \quad ps \cong \frac{pK_s - pK_{a2} + pH}{2} \quad (249)$$

$$\begin{array}{l} \text{domaine de prédominance} \\ \text{de } \text{H}_2\text{CO}_3 \end{array} \quad ps \cong \frac{pK_s - pK_{a2} - pK_{a1} + 2pH}{2} \quad (250)$$

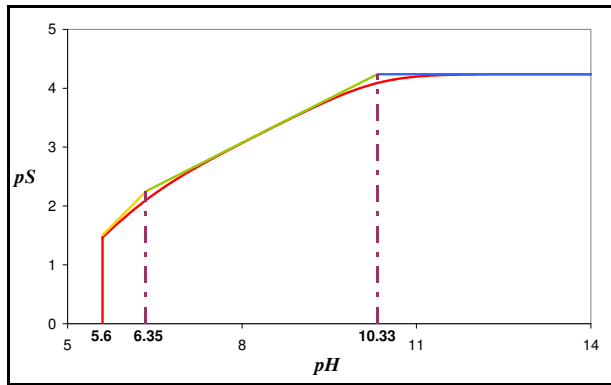


FIG. 53 Solubilité de  $\text{CaCO}_3$  selon le  $pH$  à  $25^\circ\text{C}$  (Courbe réelle et les trois approximations (248)-(250))

Pour terminer, notons que si une solution trop acide est utilisée et que son  $pH$  est maintenu, toute la calcite pourrait être dissoute en raison du dégazage du  $\text{CO}_2$  dissous qui tend à être à l'équilibre avec sa pression partielle de la phase gazeuse. D'après la conservation des charges et la loi de Henry (231), la condition d'équilibre entre ces deux phases est donnée par la relation suivante, si nous supposons un  $pH$  de début de dégazage, noté  $pH_d$ , loin du domaine de prédominance de  $\text{CO}_3^{2-}$  :

$$pH_d \cong \frac{pK_{a1} + pK_H - \log(p(\text{CO}_2)/P^\circ)}{2} \quad \text{avec} \quad p(\text{CO}_2) = x_m(\text{CO}_2) \cdot P \quad (251)$$

où  $x_m$  est la fraction molaire (ici du  $\text{CO}_2$ ).

Pour une solution à l'air libre sous pression standard  $P^\circ$  et une température de  $25^\circ\text{C}$ , étant donné que la fraction molaire du  $\text{CO}_2$  est environ égale à 380 ppm,  $pH_d$  vaut approximativement 5,6. En dessous de ce  $pH$ , il y a décarbonatation par élimination du  $\text{CO}_2$  de la phase aqueuse.

### 3 Notions cinétiques

Nos expériences sous micromodèles ont consisté à créer et faire croître une couche de calcite. Nous nous intéresserons donc principalement à la précipitation. Toutefois, nous exposerons aussi la loi cinétique que nous avons utilisée pour modéliser une expérience de dissolution acide sur une carotte calcaire.

#### 3.1 Mécanismes de précipitation

La précipitation a lieu selon quatre mécanismes principaux (Shiraki et Brantley, 1995) : nucléation homogène ou hétérogène, croissance des grains de calcite par adsorption à la surface et croissance en spirale au niveau des dislocations. Ces mécanismes sont ségrégués selon l'énergie disponible pour vaincre les barrières énergétiques, principalement la tension de surface, *i.e.* l'énergie nécessaire à l'augmentation de surface du cristal.

Si la solution n'est que légèrement sursaturée, le retour à l'équilibre ne peut se faire que si des petits cristaux de calcite sont présents. Dans le cas contraire, le système chimique est métastable (cf. FIG. 54) : il n'évolue pas pour des raisons cinétiques (et non thermodynamiques). A très faible sursaturation, l'énergie de réaction, liée au degré  $S$  (cf. (240)), ne permet qu'une croissance au niveau des imperfections du cristal. En effet, la présence de ces dislocations et autres défauts de surface diminue l'énergie nécessaire à la cristallisation. Le flux réactif est alors proportionnel au carré du déséquilibre chimique (Shiraki et Brantley, 1995). Pour des sursaturations plus élevées, la croissance du cristal peut avoir lieu par ajout direct d'élément à sa surface. Cela s'apparente à un phénomène d'adsorption, tant d'un point de vue mécanistique que cinétique : le flux réactif dépend en effet linéairement du déséquilibre. Ce cas est très similaire à la réaction modélisée dans les précédentes parties, mis à part qu'il s'agit d'une cinétique d'ordre 2 (deux espèces mises en jeu).

A partir d'un certain degré de saturation, précisément 2,5 à 25°C (Lebron et Suarez, 1996) et 1,75 à 100°C (Shiraki et Brantley, 1995), la nucléation peut avoir lieu (cf. FIG. 54). Comme précédemment la présence d'aspérités facilite la formation des nucléi en diminuant l'énergie requise. C'est pourquoi la nucléation est généralement hétérogène. Elle peut se dérouler dans l'eau autour de poussières et d'amas divers mais se réalise surtout dans les microrainures du milieu. Si  $S$  est supérieur à 40 environ, la nucléation est spontanée et homogène dans le fluide (Ghizellaoui et al., 2004). Cette valeur est expérimentalement difficile à obtenir puisque la nucléation hétérogène a généralement lieu avant, ce qui empêche d'atteindre des sursaturations aussi élevées, à moins de mélanger quasi-instantanément deux solutions incompatibles chimiquement : l'une riche en  $Ca^{2+}$  et l'autre en  $CO_3^{2-}$ .

		1	~ 2,5	~ 40	$S$
<b>Dissolution</b>	<b>Croissance des cristaux</b>		<b>Nucléation</b>		
	en spirale aux dislocations	à la surface des grains (~ adsorption)	Hétérogène (poussière, rainures, etc.)	Homogène (cas théorique)	
	<b>Métastabilité</b> (en absence de grains)				

FIG. 54 Mécanismes de dissolution/précipitation prépondérants selon le degré de saturation  $S$

### 3.2 Cinétique du mécanisme d'adsorption

Considérons la réaction (235) et supposons qu'il s'agit d'un acte élémentaire renversable (pas d'étapes cinétiques intermédiaires). Alors, le flux réactif par unité de surface  $\varphi$ , positif ici dans le sens de la minéralisation, peut s'exprimer à l'aide des constantes de vitesse directe  $k_d$  (dissolution) et indirecte  $k_p$  (précipitation) (Reddy et Nancollas, 1971) :

$$\varphi = k_p (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) - k_d \quad (252)$$

A l'équilibre, la densité de flux net  $\varphi$  est nulle. Par conséquent, il est possible d'écrire la constante cinétique de dissolution  $k_d$  en fonction de  $k_p$  et de la constante d'équilibre  $K_s$  :

$$K_s = \frac{k_d}{k_p} \quad \text{donc, avec (236),} \quad \varphi = k_d(S-1) \quad (253)$$

Cette dernière expression est la généralisation de flux réactif (11) écrit pour une cinétique du premier ordre.  $k_d$  est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Shiraki et Brantley, 1995 ; Lebron et Suarez, 1996). Sa valeur varie avec la température selon la loi d'Arrhenius :

$$k_d = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (254)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation environ égale à  $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Nancollas et Reddy, 1971 ; Dawe et Zhang, 1997).

Pour utiliser le modèle réactif, développé pour une loi du premier ordre, nous devons entreprendre une linéarisation du flux. Pour cela nous cherchons la constante de vitesse  $\kappa$  de sorte que les flux cinétiques  $\varphi$  soient égaux quel que soit le formalisme choisi. Par exemple, dans le cas où  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont en quantités identiques et en notant  $c$  leur concentration, supposée égale à leur activité, nous avons :

$$\text{équimolarité} \quad c^* = C^\circ \cdot \sqrt{K_s} \quad \text{et} \quad \kappa = \frac{k_d}{c^*} \cdot \left(1 + \frac{c}{c^*}\right) \quad (255)$$

Ainsi, la constante de vitesse linéarisée  $\kappa$  ne serait plus, à proprement parler, une cinétique intrinsèque, puisque dépendante de la concentration. Cependant, de par le mode de mesure expérimentale et la technique globale de linéarisation, cette concentration ne peut être que la concentration moyenne de la maille. Aussi, à l'échelle locale,  $\kappa$  sera bien considéré comme une valeur intrinsèque (non fonction du profil local du déséquilibre chimique). Soulignons, par ailleurs, que l'éventuel excès d'une espèce par rapport à une autre (par exemple  $\text{CO}_3^{2-}$  sur  $\text{Ca}^{2+}$ ) rend de fait la cinétique équivalente à une loi du premier ordre, puisque qu'une des deux concentrations (ici  $\text{CO}_3^{2-}$ ) peut être considérée constante :

$$\text{excès} \quad c^* = \frac{K_s \cdot C^{\circ 2}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{et} \quad \kappa = \frac{k_d}{c} \quad (256)$$

Pour des cas plus complexes, il suffirait d'effectuer cette linéarisation pour chaque espèce entre l'appel du module géochimique et celui du transport réactif développé au cours de cette thèse.

### 3.3 Cinétique de dissolution

La réaction de dissolution est légèrement plus complexe. Pour des pH faibles, en effet, la dissolution n'est plus simplement due à l'hydratation du minéral (*cf.* équation (235) où le solvant  $\text{H}_2\text{O}$  n'a pas été figuré) mais peut avoir lieu par protonation et carbonatation (Noirel, 2005). En effet, à la vue du Tableau 8, la calcite peut être attaquée par l'ion hydronium ou le  $\text{CO}_2$  dissous lorsque le pH est inférieur à 6,35. Pour des pH neutres, la réaction de précipitation due à l'ion hydrogénocarbonate, inverse de la dissolution par hydratation (*cf.* Tableau 8), limite le flux net de dissolution  $\varphi$ . De telles considérations ont conduit à l'élaboration du modèle cinétique de Plummer (Plummer *et al.*, 1978) :

$$\varphi = k_1 \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) + k_2 \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3^*) + k_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) - k_4 \cdot (\text{Ca}^{2+}) (\text{HCO}_3^-) \quad (257)$$

Les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  sont des valeurs intrinsèques ne dépendant que de la température. Cependant, on ne peut mesurer que la cinétique globale à laquelle on essaye de retrancher la composante de transfert de masse en effectuant plusieurs tests à des vitesses de rotation du mélangeur différentes. Toutefois, lorsque la réaction de surface est très rapide, ce qui est le cas pour la dissolution acide (Noirel, 2005), la constante intrinsèque ne peut pas être évaluée très précisément. Les expérimentateurs sont en effet obligés de supposer que l'activité, théoriquement estimée à la paroi, est égale à l'activité moyenne de la solution. Ci-dessous sont mentionnées les valeurs de ces constantes de dissolution en  $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$  (Plummer et *al.*, 1978 ; Shiraki et Brantley, 1995) :

$$\log k_1 = 1.198 - 444/T \quad \log k_2 = 3.84 - 2177/T \quad \log k_3 = -0.1 - 1737/T \quad (258)$$

Plummer et *al.* (1978) établirent une méthode indirecte pour calculer  $k_4$  mais puisque nous nous intéresserons uniquement aux dissolutions aux pH faibles, ce terme pourra être négligé. Le modèle a été validé pour un pH compris entre 1 et 7, une température comprise entre 5°C et 60°C et une pression partielle en  $\text{CO}_2$  inférieure à 1 bar.

Il existe aussi une variante du modèle de Plummer (257) (Chou et *al.*, 1989). La différence réside dans le terme de précipitation, fonction de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  au lieu de  $\text{HCO}_3^-$ . Cette modification est minime aux pH faibles lorsque le terme indirect est négligeable. Elle peut néanmoins paraître surprenante car elle fait figurer l'ion carbonate alors que nous sommes potentiellement loin de son domaine de prédominance. Cependant, l'intérêt théorique est d'effectuer un parallèle avec le mécanisme de précipitation par adsorption aux pH élevés lorsque les termes fonction de  $k_1$  et  $k_2$  peuvent être omis (*cf.* (252)). Le rapport  $k_3$  sur  $k_{-3}$  est donc égal au produit de solubilité (*cf.* (253)).

$$\varphi = k_1 \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) + k_2 \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3^*) + k_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) - k_{-3} \cdot (\text{Ca}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-}) \quad (259)$$

Pour terminer, nous rappelons que le flux  $\varphi$  devra être linéarisé avant d'être utilisé dans le modèle de transport réactif.

# Expériences sur micromodèles

---

Nous avons souhaité vérifier expérimentalement le lien entre les figures de dissolution-précipitation d'une part, et les régimes réactionnel ( $PeDa$ ) et convectif ( $Pe$ ) d'autre part. L'objectif fut de visualiser dans des micromodèles en verre la formation ou la disparition des dépôts. Par conséquent, ce travail est resté qualitatif.

Puisque le carbonate de calcium n'a aucune affinité particulière avec le substrat siliceux du micromodèle, la première étape consiste à développer une technique pour obtenir une couche de calcite uniforme et d'épaisseur contrôlée en utilisant les notions thermodynamiques exposées dans le chapitre précédent. Nous avons pu ensuite observer la localisation préférentielle des déformations. Au cours de ce travail expérimental, seule la précipitation a été considérée.

## 1 Traitement calcitique

Les méthodes envisagées pour effectuer ce traitement ont été listées. Bien qu'infructueuses en terme de qualité (uniformité de la couche), d'efficacité (temps nécessaire) ou de reproductibilité, elles mettent en lumière l'intérêt de la nouvelle technique brevetée, basée sur le principe de l'électrodéposition.

### 1.1 Essais préliminaires

#### 1.1.1 Précipitation par hausse de température

Cette technique repose sur la solubilité inverse du carbonate de calcium. Nous avons vu en effet que contrairement aux autres minéraux, la calcite est plus soluble aux basses températures (*cf.* point 2.2 du chapitre précédent). Aussi, si l'on obtient une solution saturée à basse température, puis si l'on chauffe (diminution de  $K_s$ ), on devrait *a priori* obtenir un dépôt de calcite (*cf.* FIG. 52). La méthode proposée souffre de trois inconvénients majeurs.

Le premier est qu'en raison de la faible solubilité de la calcite, il n'est possible de dissoudre de manière équimolaire que  $5,75 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> (soit 5,75 mg.L<sup>-1</sup>) de CaCO<sub>3</sub> à 25°C (*cf.* (248)). Aussi, même en jouant sur la température, seulement une très faible quantité de calcite peut être déposée de cette manière.

Le second est lié à la baisse de solubilité du CO<sub>2</sub> avec la température. L'apparition d'une phase CO<sub>2</sub> perturbe le dépôt (*cf.* FIG. 55-a) en drainant la solution le long des chemins préférentiels. Une solution consiste à travailler sous contre-pression. D'après la loi de Henry (231), le CO<sub>2</sub> reste alors plus facilement dans la phase aqueuse. En contrepartie, on empêche légèrement la précipitation en diminuant le degré de saturation (*cf.* FIG. 52).

Le troisième obstacle réside dans le caractère métastable du CaCO<sub>3</sub>. En effet, tant que le degré de saturation n'a pas franchi un certain seuil, environ égal à 2,5, aucun mécanisme de dépôt n'a lieu en

l'absence de grains de calcite initiaux. Ce seuil pourrait être atteint en augmentant la température jusqu'à 70°C (*cf.* FIG. 52). Toutefois, pour avoir un dépôt homogène, une sursaturation encore plus forte est nécessaire (*cf.* FIG. 54) et il est impossible d'accéder à une telle valeur par la technique proposée. Les limitations sont d'ordre pratique (gamme de température disponible) et théorique : la nucléation hétérogène empêcherait d'atteindre un niveau de saturation aussi élevé.

### **1.1.2 Précipitation par évaporation**

La méthode repose sur une augmentation du degré de saturation, en jouant non plus sur la constante d'équilibre  $K_s$ , mais sur les concentrations et donc sur les activités des espèces en solution. Le problème est que, pour un milieu confiné tel un micromodèle, l'évaporation n'a lieu qu'aux extrémités du réseau. Il s'opère alors une migration des fluides en place qui génère une précipitation moins dense au centre. Par ailleurs, dans un micromodèle, l'évaporation est contrée par des phénomènes capillaires qui gênent la formation d'une phase gazeuse en l'absence d'apport énergétique. Cet apport peut être de nature thermique mais l'ébullition et le drainage vers les sorties qui s'ensuit arrachent le dépôt formé.

### **1.1.3 Précipitation par variation de pH**

Comme l'ion carbonate est une base faible, il est possible de jouer sur la saturation et donc sur la solubilité en faisant varier le pH. Pour dissoudre plus de calcite initialement, ce qui constituait un des points limitants de la technique 1, il est envisageable d'acidifier la solution (*cf.* FIG. 53). L'injection d'une base, typiquement de la soude 0,1N, est ensuite effectuée pour déclencher la précipitation.

Le problème réside sur les caractéristiques de cette injection et sur les temps d'induction de la précipitation, sans compter que demeurent en suspens les conditions d'obtention de la nucléation homogène. A fort débit, nous avons remplacement du volume de pore, de l'ordre de 0,1 mL, avant même que la précipitation commence. A faible débit, la diffusion prédominante est responsable d'une précipitation importante en entrée. L'existence d'un débit intermédiaire, où la précipitation aurait lieu de manière homogène, n'a pas été constatée. Quoiqu'il en soit, cette technique ne serait pas reproductible efficacement puisque la vitesse d'écoulement recherchée est fonction du réseau.

### **1.1.4 Précipitation par injection alternée de solutions**

Pour remédier à la faiblesse des quantités déposées, liée à la solubilisation initiale de la calcite, nous pouvons injecter alternativement deux solutions riches respectivement en ions calcium et carbonate. Deux sels très solubles sont le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le dichlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ . Cette méthode a de plus le mérite de fournir, aux pseudo-interfaces (à comprendre en termes de zone de mélange et non de tension interfaciale) des degrés de saturation très supérieurs au seuil de nucléation homogène.

Toutefois, les injections alternées sont soumises aux problèmes de débit évoqués précédemment. Qui plus est, aucune adhérence des cristaux avec le substrat n'est obtenue et la calcite est évacuée des pores où l'écoulement est rapide (*cf.* FIG. 55-b). Il n'existe en effet aucune affinité particulière entre le verre et la calcite. Pour qu'il y ait adhérence, il faudrait dépasser la barrière de potentiel liée aux charges (théorie DLVO).

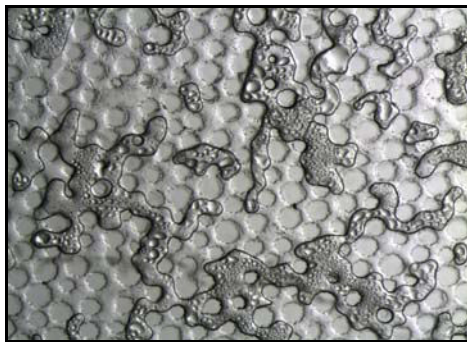
### 1.1.5 Précipitation par drainage

Il a été testé un dépôt en écoulement diphasique. Le micromodèle est préalablement saturé par une solution basique d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . On injecte ensuite lentement une phase gazeuse de dioxyde de carbone. Celui se dissout, devient ion carbonate pour la gamme de pH choisie et précipite alors sous forme de calcite en raison de la faible solubilité de celle-ci. La précipitation s'opère dans les films d'eau restants, situés principalement au bord des plots puisque le micromodèle est mouillable à l'eau. Plus précisément la nucléation a lieu sur la face amont où se divise l'écoulement (cf. FIG. 55-c). Cette méthode crée donc un dépôt qui n'est ni homogène ni contrôlé.

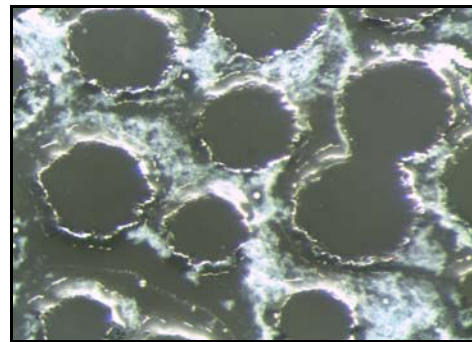
La technique inverse d'imbibition entraîne, quant à elle, des piégeages de  $\text{CO}_2$  par capillarité, inamovibles, même dynamiquement en raison de la forte mobilité de l'eau, et qui nécessitent l'abandon de l'expérience.

### 1.1.6 Précipitation par injection d'un mélange amont de deux solutions

Cette méthode repose sur le temps d'induction de la précipitation. Si on mélange à l'entrée du micromodèle deux solutions très concentrées en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , nous obtenons une solution de carbonate de calcium très supersaturée. En raison du léger temps d'induction, la formation de nombreux nucléi commence *in situ*. Un débit élevé pendant quelques dizaines de secondes permet un dépôt de nucléi de manière quasi-uniforme mais discrète (cf. FIG. 55-d). Le manque d'adhérence des nucléi est compensé par leur renouvellement massif. Cependant les expériences de dépôt par adsorption devront ensuite être réalisées à des débits plus faibles. De plus, la simulation d'un substrat de calcite est imparfaite puisque nous n'obtenons pas une couche de carbonate de calcium mais uniquement des agglomérats calcitiques.



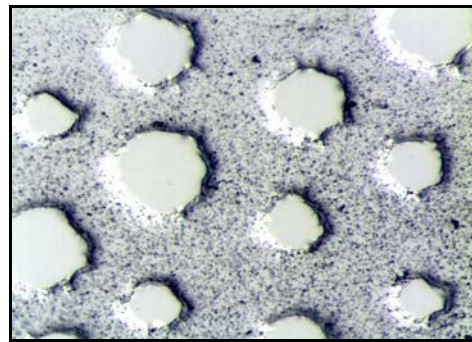
a) Création d'une phase  $\text{CO}_2$  en augmentant la température



b) Dépôt (éclairé en lumière rasante) effectué par injections alternées de solutions



c) Dépôt par drainage de  $\text{CO}_2$  (écoulement de la droite vers la gauche)



d) Dépôt quasi-uniforme mais discret obtenu par mélange amont de solutions

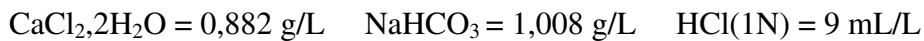
FIG. 55 Résultats des différentes tentatives de traitement calcitique



## 1.2 Traitement par électrodéposition

Le traitement calcitique, prérequis à toute observation de phénomènes propres aux réservoirs carbonatés, a été plus ardu que prévu. Les points limitants des techniques citées ci-avant ont été : la faible quantité du dépôt, son manque d'adhérence, son hétérogénéité et sa discontinuité. C'est pourquoi nous avons imaginé une nouvelle méthode pour déposer dans un micromodèle une fine couche de calcite basée sur le principe de l'électrodéposition.

La méthode proposée s'inspire des techniques d'entartrage accéléré utilisées pour diminuer la dureté des eaux potables (Lédion *et al.*, 1985 ; Lédion, 1994 ; Ghizellaoui *et al.*, 2004). Le principe consiste à déposer du carbonate de calcium sur une électrode métallique portée à un potentiel négatif de -1,2V par rapport à une électrode de référence (*cf.* FIG. 56). La valeur choisie correspond au potentiel redox du couple (O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>). La réduction du dioxygène en ions hydroxydes entraîne une augmentation du pH à la surface et une hausse de la concentration en ions carbonates, qui conduit à la formation de la calcite. Bien sûr, cette technique requiert une solution potentiellement calcifiante, *i.e.* riche en ions calcium et en espèces carbonates (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Ci-dessous est notée la composition d'une solution adéquate :



Ce procédé permet un dépôt rapide et homogène de calcite (*cf.* FIG. 58), et une forte incrustation du cristal sur le métal, due au franchissement de la répulsion coulombienne (à l'aide du courant électrique) puis aux interactions de Van der Waals. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par l'intensité *I* du courant. Celle-ci décroît au cours de l'entartrage en raison des limitations à la diffusion des ions à travers la couche déposée. Aussi, on observe une diminution nette de la rapidité du processus après une épaisseur de quelques micromètres. Le temps d'obtention de cette épaisseur critique dépend du pouvoir entartrant de l'eau mais est de l'ordre de quelques minutes seulement. Il est néanmoins possible de continuer après ce temps d'entartrage pour faire croître légèrement le dépôt à l'aide du courant résiduel (*cf.* FIG. 57).

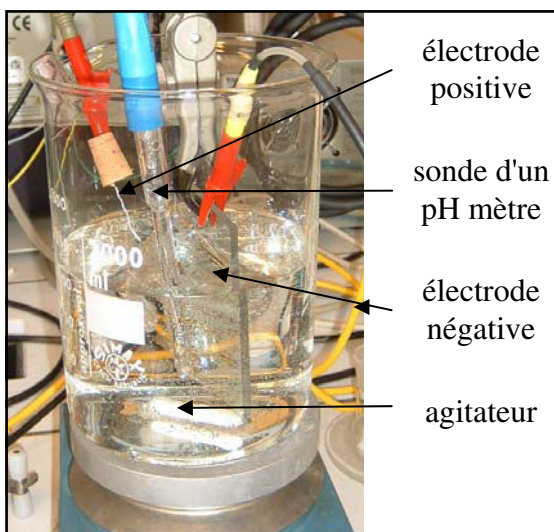


FIG. 56 Montage expérimental de l'électrodéposition (étude de faisabilité)

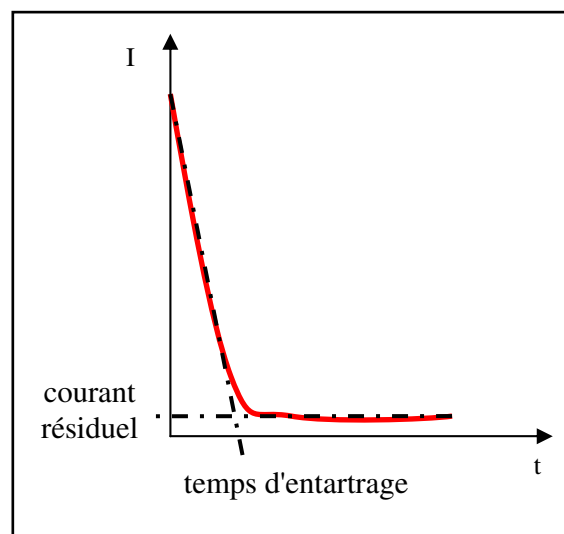


FIG. 57 Allure d'une courbe d'entartrage

Ce principe d'électrodéposition peut être utilisé sur du verre préalablement rendu conducteur par un fin dépôt métallique. Ce traitement de surface, d'une épaisseur de quelques nanomètres, correspond à un assemblage d'une vingtaine de couches atomiques. Cette faible hauteur permet de conserver le caractère transparent du verre, choisi, rappelons-le, pour cette qualité.

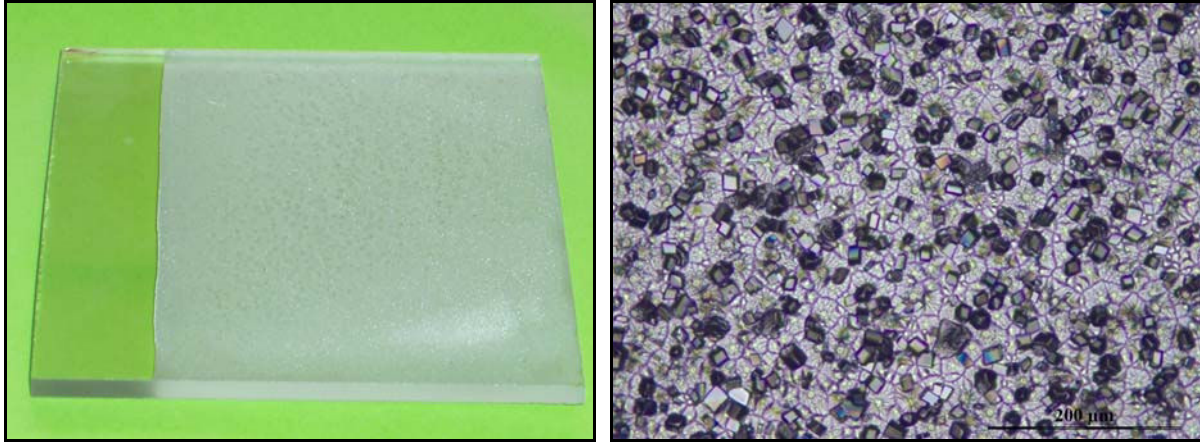


FIG. 58 *Électrodéposition sur une plaque de verre conductrice et observation au microscope optique des cristaux de calcites formés*

En ce qui concerne les micromodèles, le traitement de surface est néanmoins plus difficile. En effet, celui-ci doit être réalisé après la gravure du réseau. Cette étape consiste généralement en un processus de gravure humide par acide fluorhydrique. Cet acide attaque les minéraux mais non les métaux. D'où la nécessité d'un post-traitement. Le revêtement métallique doit être déposé au fond des rainures mais pas à la surface externe des plots. Dans le cas contraire, la fermeture du micromodèle avec la plaque de verre supérieure, par thermo-soudage à 635°C, serait compromise. Pour correctement coller, aucune impureté ne doit se placer entre les verres ramollis, sous peine de perdre l'étanchéité et la résistance mécanique de l'ensemble.

En résumé, la technique consiste à :

- graver une plaque de verre par des techniques de sérigraphie traditionnelles,
- déposer un revêtement métallique à l'intérieur du réseau pour le rendre conducteur,
- thermosouder les plaques de verre pour fermer le micromodèle,
- électrodéposer du carbonate de calcium à l'aide d'une solution calcifiante pendant quelques minutes.

Sur une plaque de verre, la méthode est rapide et facilement reproductible. Elle donne une couche de calcite de très bonne qualité de par son homogénéité et son épaisseur régulière. L'adhérence des cristaux est optimale : seul un brossage fournit l'énergie nécessaire à leur arrachage. Toutefois, l'électrodéposition sur micromodèle n'a pas été testée au cours de cette thèse.

## 2 Observation de la précipitation

Les expériences décrites dans ce chapitre n'ont pas bénéficié de l'innovation précédente pour le traitement calcitique. Celui-ci avait été réalisé par la méthode que nous avons jugée la meilleure après celle brevetée, à savoir la nucléation par mélange amont de deux solutions chimiquement incompatibles (*cf.* p.158).

## 2.1 Protocole expérimental

Nous détaillons ci-après la procédure développée pour observer, dans un micromodèle, une précipitation par adsorption d'ions à la surface des grains. Ce mode est régi par la loi cinétique (252).

- Le micromodèle doit être initialement nettoyé par un mélange sulfochromique pour détruire les traces de matière organique, responsables d'un ralentissement de la cinétique de croissance de la calcite (Lebron et Suarez, 1996). Afin que l'acide sulfochromique atteigne tous les pores, le vide est préalablement établi dans le micromodèle.

- Dans une seconde étape, le traitement calcitique est effectué. Il s'agissait dans notre cas d'injecter simultanément deux solutions très concentrées respectivement en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Puisque plus la saturation est élevée plus les nucléi sont nombreux et petits (Euvrard et *al.*, 2004), nous avons préparé un mélange beaucoup plus sursaturé que nécessaire :  $7,5 \times 10^5$  au lieu de 40. Cette sursaturation est le résultat du mélange équimolaire d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une autre de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à la même concentration (soit après mélange  $c = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Pour rester dans le domaine de prédominance des ions carbonates, le pH des solutions a été fixé à 13 par ajout de soude ( $\text{NaOH}$ ). Les solutions sont injectées à très haut débit ( $100 \text{ mL.h}^{-1}$  chacune) pendant trois minutes.

- La dernière étape a consisté à préparer un mélange beaucoup moins sursaturé pour étudier la croissance du cristal. En diluant 500 fois chaque solution, l'ensemble ne possède plus qu'un degré de saturation de 3 à  $25^\circ\text{C}$  (*cf.* (236)), ce qui correspond à la limite haute désirée pour le mécanisme de précipitation étudié (*cf.* FIG. 54). Pour éviter la précipitation dans les *tubing*, la rencontre des deux fluides est effectuée dans une simple vanne en "T" située juste à l'entrée du micromodèle. L'écoulement est soit assuré par deux pompes, soit simplement gravitaire pour les débits faibles (inférieurs à  $2 \text{ mL.h}^{-1}$ ). L'acquisition d'images est effectuée à l'aide d'une binoculaire.

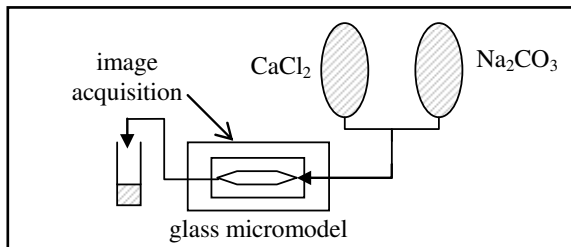


FIG. 59 Schéma du dispositif expérimental

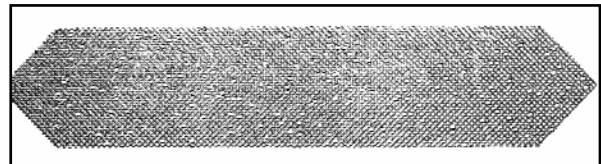


FIG. 60 Photographie du micromodèle utilisé (18,5 cm de long, 3,5 cm de large, orientation à  $45^\circ$ , 40 sillons par section en moyenne)

## 2.2 Évaluation du $PeDa$

Après dilution et mélange, les concentrations des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont égales à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous supposons que l'écoulement est assez rapide pour maintenir la concentration moyenne à cette valeur. La constante de vitesse  $\kappa$  est évaluée à l'aide de la linéarisation (255). Pour une solution équimolaire, nous avons donc, sachant que  $C^\circ$  vaut  $1000 \text{ mol.m}^{-3}$  :

$$\begin{aligned}
 K_s &= 10^{-8,48} & k_d &= 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \\
 \boxed{c^* = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}} & & \boxed{\kappa = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} & & (260)
 \end{aligned}$$

Dans l'éventualité où le déséquilibre chimique ne serait pas maintenu, la constante intrinsèque linéarisée  $\kappa$  vaudrait  $9 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  à l'équilibre. L'ordre de grandeur resterait donc le même.

Pour calculer  $\kappa$  nous avons supposé que les concentrations étaient identiques. En fait, puisque le flux est fonction des activités à la paroi, il faut s'assurer que les concentrations à l'interface roche-fluide soient semblables (et non uniquement leur valeur moyenne). Autrement dit les profils doivent être similaires et donc les coefficients de diffusion pas très éloignés. Or le coefficient de diffusion de  $\text{Ca}^{2+}$  vaut  $7,93 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  alors que celui de  $\text{CO}_3^{2-}$  est égal à  $9,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , soit un facteur 1,2 entre les deux valeurs seulement (Li et Gregory, 1974). L'hypothèse d'équimolarité est donc justifiée.

D'autre part, pour estimer le régime réactif, il est préférable d'utiliser le plus petit coefficient de diffusion -à savoir, dans notre expérience, celui de l'ion calcium- car la cinétique globale est limitée par le mécanisme le plus lent. Nous avons vu par ailleurs que la longueur caractéristique du transfert de masse, acheminant le soluté du centre vers la paroi, pouvait être évaluée à l'aide du rayon inscrit. Puisque le rayon des sillons gravés est de  $50 \mu\text{m}$  environ, le nombre de Péclet-Damköhler microscopique moyen vaut 75 (cf. (183)). La cinétique est donc limitée par le transfert de masse.

## 2.3 Évaluation du $\chi$

Pour le  $PeDa$  considéré, le coefficient réactif apparent est important comparé au temps de diffusion (cf. FIG. 6). La compétition entre flux de transport et terme source sera donc fortement dépendante de l'écoulement. Par conséquent, on s'attend à des figures de précipitation différentes selon le débit (cf. Tableau 6). Deux expériences ont donc été entreprises : l'une à fort débit ( $20 \text{ ml.h}^{-1}$ ), ce qui correspond, au vu du nombre de canaux et de leur section (supposée circulaire), à une vitesse moyenne interstitielle de  $1,8 \text{ cm.s}^{-1}$  et à un  $Pe$  d'environ 1100 (cf. (183)), l'autre à plus faible débit ( $0,2 \text{ ml.h}^{-1}$ ) pour laquelle  $Pe$  valait 1. Il a été décidé de ne pas travailler avec des valeurs plus faibles afin que le renouvellement du soluté ne soit pas trop long.

Pour expliquer les figures de déformation à l'échelle du réseau, nous avons calculé l'ordre de grandeur du nombre adimensionnel  $\chi$ . Nous rappelons tout d'abord que ce nombre est le rapport entre le terme source et les flux de transport convecto-dispersifs (cf. (230)). En régime permanent forcé, la fréquence de relaxation est nulle et nous n'avons pas de terme d'accumulation à retrancher. Les termes de ce rapport, adimensionnés par la dispersion, sont donc les nombres macroscopiques  $PeDa^*$  et  $Pe^*$  que l'on évalue à l'aide des nombres microscopiques  $Pe$  et  $PeDa$  et les coefficients de proportionnalité de transport  $\gamma'$ ,  $\nu'$  et  $D'$  (cf. (227)). Pour le réseau uniforme de l'expérience, il est envisageable d'évaluer ces coefficients à l'aide de leur valeur locale, valable pour un capillaire cylindrique. Pour un  $PeDa$  égal à 75, nous avons (cf. FIG. 7 à FIG. 10) :

$$\gamma' \approx 0,04 \quad \nu' \approx 1,55 \quad D' \approx 0,25 \quad (261)$$

Reste alors à choisir la longueur caractéristique macroscopique  $L$ . Puisqu'il s'agit de savoir si le déséquilibre chimique pourra être maintenu de l'entrée à la sortie du micromodèle, nous prenons cette dimension égale à la longueur du micromodèle, soit  $18,5 \text{ cm}$ . Dans ce cas, il apparaît que le transport réactif est limité par le transport macroscopique lorsque  $Pe = 1$ , alors que ce dernier serait *a priori* suffisant pour maintenir un degré de saturation supérieur à la valeur d'équilibre quand  $Pe=1100$ .

$$\chi_{Pe=1} \approx 1250 \quad \chi_{Pe=1100} \approx 12,5 \quad (262)$$

## 2.4 Résultats expérimentaux

Au cours de la première expérience ( $Pe=1100$ ), nous avons observé (cf. FIG. 61) que la calcite se déposait principalement le long du chemin d'écoulement central qui relie directement l'entrée et la

sortie. Vers les bords latéraux du micromodèle où l'écoulement est restreint, nous ne constatons au contraire que les nucléi initiaux. Cette répartition du dépôt à l'échelle du micromodèle est en accord avec la prévision fournie par le nombre  $\chi$  (équivalent dans ce cas à  $Da^*$ ), qui présente une valeur intermédiaire. Par ailleurs, à l'échelle locale, le dépôt semble plus élevé dans les canaux que dans les pores. Ce constat abonde dans le sens de la théorie qui prévoit une précipitation préférentielle dans les restrictions à  $PeDa$  élevé.

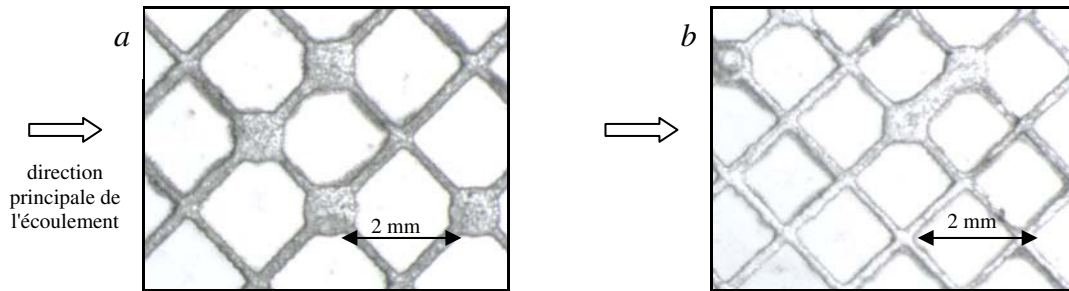


FIG. 61 Déposition de calcite à  $PeDa$  élevé (100) et  $Da$  faible (0,05)

Photographies (a) et (b) sont prises respectivement le long du chemin d'écoulement et sur le bord latéral du micromodèle

Pour le second débit ( $Pe=1$ ), nous n'avons constaté (cf. FIG. 62), après trois semaines d'injection, qu'un léger dépôt en entrée, alors qu'en sortie, les cristaux du traitement calcitique n'avaient pas grossi. Nous expliquons la limitation de la précipitation à la zone amont par un retour à l'équilibre rapide non compensé par un apport convectif suffisant. Dit autrement, le nombre adimensionnel  $\chi$  est très supérieur à 1. Par conséquent, à part la zone d'entrée, la calcite du micromodèle et la solution sont en équilibre. En l'absence de flux extérieur, ce phénomène serait à l'origine d'une déformation dans les cavités en régime asymptotique (cf. Tableau 6).

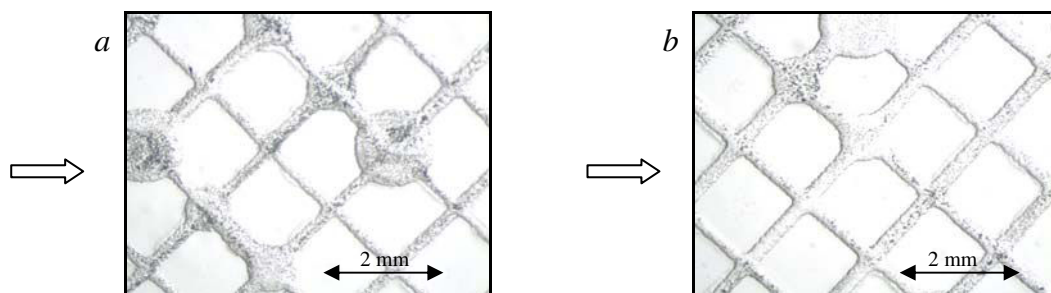


FIG. 62 Déposition de calcite à  $PeDa$  élevé (100) et  $Da$  élevé (5)

Photographies (a) et (b) sont prises respectivement en entrée et en sortie du micromodèle

En conclusion, nous retrouvons bien, à l'échelle du micromodèle, deux des trois régimes de précipitation prévisibles pour une cinétique limitée par le transfert de masse. Ces expériences confirment le rôle du nombre du Damköhler macroscopique (et plus généralement du  $\chi$ ) pour expliquer le dépôt à l'échelle globale (Daccord et al., 1993) et le celui du Péclet-Damköhler microscopique pour décrire le phénomène à l'échelle locale (Bekri et al., 1995).

# Dissolution acide sur carotte

Nous avons vu que les expériences sur micromodèles étaient à même de confirmer la classification des figures de précipitation/dissolution. Toutefois, pour quantifier les impacts de ces déformations sur les propriétés pétrophysiques, nous devons utiliser un milieu tridimensionnel plus volumineux. Dans cette optique, notre modélisation du transport réactif, basée sur l'approche du réseau de pores (PNM), a été appliquée pour simuler une expérience d'altération acide dans une carotte calcaire. Les résultats numériques, plus particulièrement la relation perméabilité-porosité, ont été comparés avec les données expérimentales publiées par Egermann et *al.* (2005).

## 1 Description de l'expérience

Lors d'une expérience de transport réactif en laboratoire, il est crucial d'avoir et conserver un Volume Élémentaire Représentatif (VER), de sorte que les propriétés moyennées mesurées sur la carotte, ou une de ses parties, aient une signification physique. Dans le cas contraire, l'homogénéisation serait un non-sens. Malheureusement, les conditions chimiques empêchent souvent d'obtenir une précipitation ou dissolution uniforme. En effet, l'acidification usuelle, où un flux d'acide est imposé, conduit souvent à la formation de *wormholes* ou à une dissolution compacte (front étroit de dissolution sur la face d'entrée). Pour répondre au problème du VER, une expérience spécifique, conduisant à une dissolution uniforme, doit être menée. La procédure expérimentale consiste à placer une solution réactive quasi-instantanément dans l'échantillon, de la laisser réagir sans écoulement, puis de la renouveler périodiquement afin de constater une variation significative de porosité et de perméabilité (Egermann et *al.*, 2005).

### 1.1 Matériel et procédure expérimental

Brièvement, le système est composé d'un porte-échantillon relié à :

- un système d'injection de saumure pour déplacer les produits de la réaction avant chaque mesure de perméabilité
- un système d'injection de diazote pour évacuer cette saumure jusqu'à une très faible saturation.
- une pompe à vide, afin d'enlever le diazote et empêcher le piégeage de ce gaz lors de l'injection de l'acide.
- une cellule d'acide, pressurisée par du diazote ( $N_2$ ), dont le but est de placer très rapidement et de manière homogène l'acide dans l'espace poral.

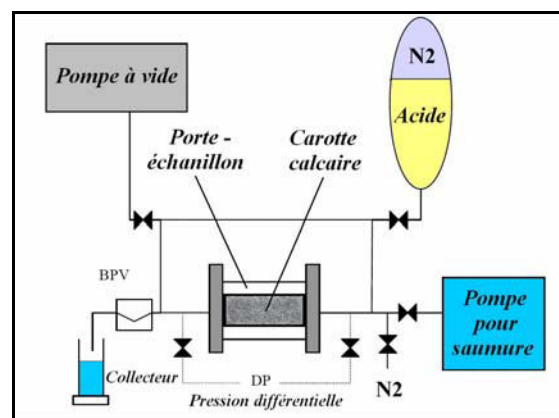


FIG. 63 Système expérimental pour une altération homogène

Alors que la porosité est estimée uniquement au début et à la fin du processus d'altération, la perméabilité est mesurée après chaque étape d'acidification. Afin de ne pas démonter l'échantillon, susceptible d'être rendu friable suite à la dissolution des ciments, une procédure spéciale a été mise au point (Egermann *et al.*, 2005). Ainsi une étape d'acidification a été réalisée comme suit :

- Écoulement de diazote pour abaisser la saturation de la saumure jusqu'à  $S_{wi}$
- Échantillon mis sous vide pendant 2 heures
- Injection de la solution acide (pH=1) par les deux cotés à la fois sous haute pression pour assurer la mise en place quasi-instantanée du fluide
- Attente de 20 minutes pour laisser l'acide pleinement régir
- Déplacements miscibles des produits de la réaction en injectant de la saumure fraîche et en utilisant la valve de contre-pression pour accélérer la dissolution dans l'eau du  $CO_2$  généré par la réaction.
- Mesure de la perméabilité

Dans l'expérience étudiée, cette procédure a été répétée neuf fois. Il a été considéré que pour une variation de porosité faible, la même quantité d'acide est injectée à chaque étape. Par conséquent, et puisque les quantités dissoutes sont fonction du nombre de moles d'acide, la porosité est supposée varier linéairement.

## 1.2 Milieu poreux et réseau de pores

L'expérience fut conduite sur une roche calcaire homogène de perméabilité faible ( $K = 1,76$  mD) et de porosité initialement égale à 22,9 %. Le diamètre de la carotte (5 cm) est grand par rapport à sa longueur (1,9 cm) pour faciliter la mise en place uniforme et rapide de l'acide.

D'un point de vue numérique, le milieu poreux initial a été conceptualisé par un réseau de pores régulier tridimensionnel de 6250 pores ( $10 \times 25 \times 25$ ). La distribution de tailles de seuils retenue est celle qui reproduisait au mieux les caractéristiques du milieu poreux, à savoir : porosité, perméabilité et courbe de pression capillaire tirée d'une expérience de porosimétrie mercure (*cf.* FIG. 64 et la méthode de construction commentée au paragraphe 2.3 du chapitre "modèles réseau"). Les paramètres à l'origine de ce réseau ont été rassemblés dans le Tableau 10. Après calibration, ce réseau a montré un très bon accord avec les courbes expérimentales de perméabilité relative gaz / eau (*cf.* FIG. 65).

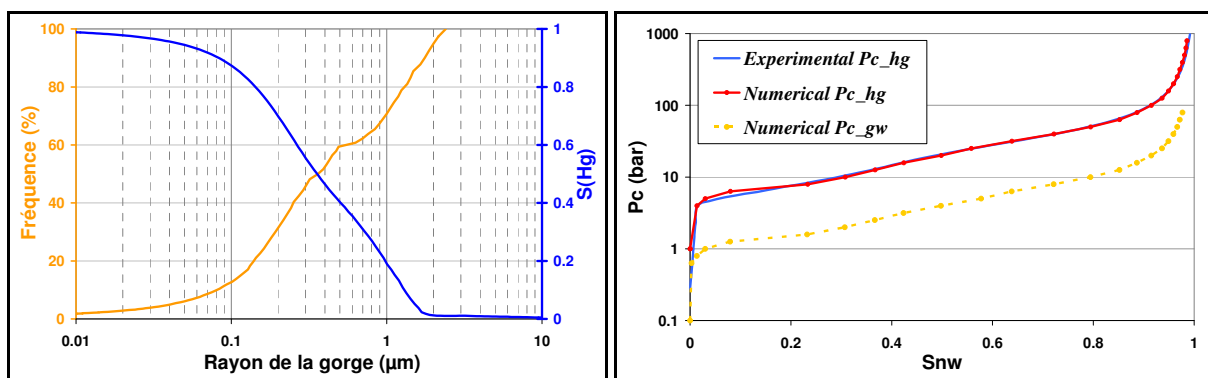


FIG. 64 Porosimétrie mercure

*Saturation de mercure et la fréquence cumulée des seuils correspondante vs la taille des gorges puis comparaison entre les courbes de pression capillaire expérimentale et numérique*

Tableau 10 Paramètres géométriques du PNM

( $d$  est le diamètre moyen,  $AR$  le rapport d'aspect.  $L$  est la longueur de périodicité, soit la dimension de la cellule-unité.  $\lambda$  et  $\zeta$  servent à modéliser le volume des éléments (cf. (149)). Les indices  $p$  et  $c$  indiquent respectivement l'appartenance aux pores et aux canaux.)

Paramètres	$\bar{d}_p$	$\bar{d}_c$	$\overline{AR}$	$L$	$\zeta_c$	$\lambda_c$	$\zeta_p$	$\lambda_p$	$\Phi_0$	$K_0$
	7.05 $\mu\text{m}$	1.35 $\mu\text{m}$	5.24	13.26 $\mu\text{m}$	0.48	3	1.33	0	23%	1.91 ( $mD$ )

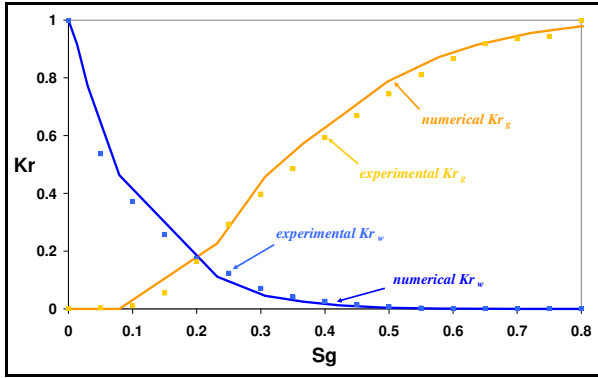


FIG. 65 Comparaison entre les courbes de  $k_r$  gaz/EAU expérimentale et numérique

Pour finir, notons qu'il a été constaté que les petits pores n'étaient pas dissous. Cela a été expliqué par la présence d'eau à  $S_{wi}$  dans ces pores, empêchant la solution acide d'y parvenir. Cette particularité a été prise en compte dans la modélisation de l'expérience en ne permettant qu'à 60 % ( $1-S_{wi}$ ) du volume poral d'être envahi par l'acide.

## 2 Simulation numérique de l'expérience

Egermann et al. (2005) ont expliqué la relation  $K-\Phi$  expérimentale en testant différents scénarios de dissolution. Le déséquilibre chimique n'ayant pas été considéré, ces scénarios ne sont pas liés à la résolution du champ de concentration mais ont été élaborés à partir de la classification des figures de déformation (cf. Tableau 6). Les courbes numériques ont donc été obtenues en agrandissant le rayon du pore ( $R$ ) ou de la gorge ( $r$ ) de l'épaisseur de la couche dissoute et en déterminant de manière classique la perméabilité et la porosité de cette nouvelle structure. Cinq modes de déformation ont été retenus (cf. FIG. 66) :

- S1 : dissolution uniforme causée par une réaction limitante ( $R = R_0 + \tau$  ;  $r = r_0 + \tau$ ).
- S2 : dissolution dans les pores uniquement causée par une diffusion limitante ( $R = R_0 + \tau$  ;  $r = r_0$ ). Au regard du modèle de transport réactif développé au cours de cette thèse, ce mode peut être considéré comme peu réaliste. En effet une diffusion limitante -au niveau macroscopique- se traduit par une dissolution dans les grands éléments et non dans les pores (toutes tailles confondues).
- S3 : dissolution dans les restrictions entre pores due à une convection prédominante ( $R = R_0$  ;  $r = r_0 + \tau$ ). En fait, nous avons vu que ce mode est contraint par un transfert de masse limitant au niveau microscopique. Bien entendu, puisque  $Pe$  est nul dans l'expérience, ce mode figure uniquement à titre de comparaison.
- S4 : dissolution mixte, plus importante dans le corps du pore ( $R = R_0 + 2\tau$  ;  $r = r_0 + \tau$ ). C'est ce scénario qui présentait la plus grande concordance avec les données expérimentales.
- S5 : dissolution proportionnelle au rayon ( $R = \tau.R_0$  ;  $r = \tau.r_0$ ), potentiellement inspirée du caractère instable de la dissolution au niveau macroscopique. Néanmoins, cette instabilité est liée au transport du déséquilibre chimique non traité ici.



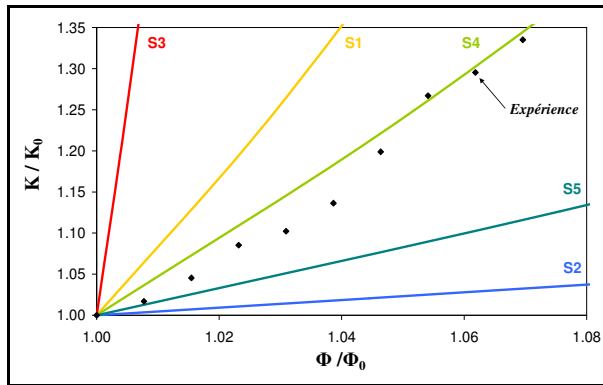
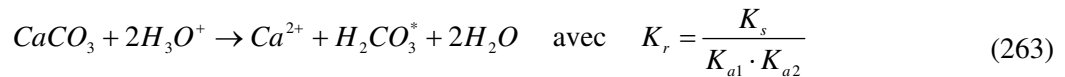


FIG. 66 Relations  $K\text{-}\Phi$  numériques et expérimentale (Egermann et al., 1995)

Il apparaît que ces scénarios accusent un certain degré d'arbitraire découlant de la non résolution du transport réactif. En particulier, le rôle du nombre adimensionnel Péclet-Damköhler n'a pas pu être montré. Enfin, les particularités liées à la distribution de tailles de pores ne sont pas prises en compte bien que nous ayons vu que la distinction entre grands et petits volumes est plus importante qu'une distinction entre pores et restrictions. Ces limitations seront levées par des nouvelles simulations tenant compte du transport et du transfert.

## 2.1 Évaluation du PeDa

En supposant que le pH de la solution, initialement égal à 1, reste dans la zone de prédominance du  $\text{CO}_2$  dissous ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ) -i.e. si le pH est inférieur à 5,35 environ- la réaction chimique de dissolution s'écrit, si on néglige le dégazage du  $\text{CO}_2$  (cf. Tableau 8) :



Cette réaction est totale ( $K_r \approx 10^{8,2}$ ). Par conséquent, en ayant introduit une solution acide à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , 0,05 mole de calcite sera solubilisée par litre de solvant. Nous vérifions que l'équation-bilan (263) est justifiée en calculant le pH à l'équilibre. D'après la conservation de la matière,

$$K_r = \frac{s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2} \quad \text{donc} \quad \text{pH}_{eq} \cong 5,4 \quad (264)$$

L'ion hydronium sert bien à la fois à dissoudre la calcite et à protoner  $\text{HCO}_3^-$  puisque la concentration de cette dernière espèce est environ 10 fois plus faible que celle de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ .

Alors, pour un degré d'avancement  $\xi$ , nous pouvons calculer les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , que nous confondrons avec leur activité. Nous en déduisons ensuite le flux de dissolution de calcite au cours du temps à l'aide du modèle cinétique de Plummer (257) dont la composante de retour, fonction de  $k_4$ , est négligeable dans le domaine de prédominance de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ . Remarquons que ce flux est bien nul lorsque  $\xi$  est environ égal à la saturation finale d'équilibre ce qui gage de la concordance entre la thermodynamique et la cinétique.

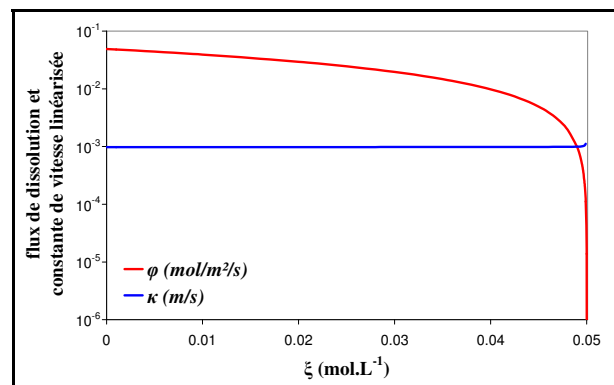


FIG. 67 Flux intrinsèque de dissolution et constante de vitesse linéarisée

Comme précédemment mentionné, la constante de vitesse linéarisée  $\kappa$  est ensuite calculée de sorte que le flux  $\varphi_c$  de consommation ou de création d'une espèce  $c$ , que nous aurions dans le cas d'une

cinétique du premier ordre, soit égal au flux de dissolution  $\varphi$  corrigé de la stœchiométrie. Puisque le déséquilibre chimique, normalisé par les coefficients stœchiométriques  $\nu$ , est identique pour chaque espèce,  $\kappa$  est bien entendu indépendant de l'espèce considérée.

$$\varphi_c = \kappa \cdot (c - c^*) = \frac{V}{V_m} \cdot \varphi \quad \text{donc} \quad \kappa = (k_1 \cdot (c_0 - 2\xi) + k_2 \cdot \xi + k_3) \cdot \frac{2}{(c_0 - 2\xi)} \quad (265)$$

La figure FIG. 67 montre que la constante de vitesse linéarisée est quasiment constante au cours de la réaction et égale à environ  $10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ . Nous pouvons donc bien la considérer comme une valeur intrinsèque (indépendante du déséquilibre chimique).

Reste à préciser la longueur caractéristique microscopique pour évaluer le  $PeDa$ . A partir de la distribution de tailles de pores du réseau, en faisant une moyenne entre les rayons inscrits des pores et des canaux, nous trouvons  $l$  égal à  $2 \mu\text{m}$ . Nous avons effectué une simple moyenne arithmétique en prenant soin tout de même de ne pas considérer les pores saturés en eau à  $S_{wi}$  car ils ne participent pas à la dissolution *a priori*. Ce constat expérimental sera redémontré grâce à la modélisation.

Finalement, en considérant le coefficient de diffusion moléculaire de l'ion calcium,  $PeDa$  est égal à  $2$  pour cette expérience d'altération acide. Cela signifie que nous avons une cinétique intermédiaire limitée ni par le transfert diffusif, ni par la réaction intrinsèque.

## 2.2 Modélisation de l'expérience

Notre modèle de transport réactif s'intéresse au régime libre asymptotique, pendant du régime forcé permanent. Ainsi, les résultats peuvent être prédictifs, puisque indépendants des conditions initiales, généralement inconnues *in situ*. Au contraire, les modèles traitant le transitoire sont à même de décrire une expérience en laboratoire très précisément, mais seront peu prédictifs si appliqués au réservoir dans des conditions différentes. Cependant, pour atteindre le régime asymptotique, nous avons dû supposer que la géométrie restait approximativement constante durant le transitoire. Cette hypothèse de quasi-statisme est potentiellement très limitante lorsque le déséquilibre chimique est élevé, car la déformation est supposée proportionnelle à cette grandeur.

### 2.2.1 Vérification des hypothèses de quasi-statisme

Au niveau microscopique, l'hypothèse de quasi-statisme est justifiée si le temps d'établissement du régime asymptotique ( $T_{TR}$ ) est très court par rapport au temps caractéristique de déformation ( $T_{def}$ ). Nous rappelons l'expression littérale de cette condition (cf. (20)) :

$$\frac{T_{TR}}{T_{def}} = \frac{V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot (\langle c \rangle_V^0 - c^*)}{\bar{\sigma} l} \ll 1$$

Le volume molaire de la calcite  $V_m$  vaut  $3,69 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le déséquilibre chimique initial, normalisé par la stœchiométrie, est égal à  $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  pour l'expérience étudiée (pH=1). Le produit  $\bar{\sigma} l$  sera considéré égal à 1 (vérification *a posteriori*). Alors, le rapport (20) est très inférieur à 1. Cela signifie qu'au niveau microscopique un profil asymptotique dans la direction normale aux parois a largement le temps de se développer. Les coefficients macroscopiques de l'échelle du pore pourront donc être utilisés. En particulier, la dissolution de la paroi pourra être estimée à partir de l'efficacité de la réaction de l'élément.

Reste à savoir dorénavant si, au niveau macroscopique, il est concevable de considérer un champ asymptotique de concentration régi par une relaxation uniforme. Autrement dit, il s'agit de s'assurer que l'homogénéisation du transport réactif à l'échelle du réseau garde un sens. Comme précédemment, il faut vérifier pour cela que la durée du transitoire soit inférieure au temps caractéristique de dissolution. Au niveau macroscopique, le transport réactif étant une compétition entre réaction apparente et flux de transport, son temps caractéristique ( $T_{TR}^*$ ) peut être estimé comme la somme des temps de chacune de ses contributions (phénomènes en série). D'après l'étude (47),  $T_{TR}^*$  peut être écrit à l'aide du nombre adimensionnel  $\chi$  :

$$T_{TR}^* = T_{reac}^* + T_T^* = T_{reac}^* \cdot (1 + \chi) \quad \text{avec} \quad T_{reac}^* = \frac{1}{\bar{\gamma}^*} \quad (266)$$

En l'absence de réaction volumique, et d'après la définition du temps de déformation (19), l'hypothèse de quasi-statisme est validé au niveau macroscopique si :

$$\frac{T_{TR}^*}{T_{def}} = \frac{V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot \left( \langle c \rangle_V^0 - c^* \right)}{\bar{\sigma} l} \cdot (1 + \chi) \ll 1 \quad (267)$$

Le terme  $(1+\chi)$  tient compte de la différence entre les mécanismes de transport et de transfert. En effet, si la validation de l'hypothèse de quasi-statisme se réduit à la condition microscopique (20) pour une réaction apparente limitante ( $\chi \ll 1$ ), il faut en revanche s'assurer que le déséquilibre chimique soit transmis suffisamment rapidement lorsque le transport devient limitant ( $\chi \gg 1$ ).

Le nombre  $\chi$  étant implicitement fonction de la longueur macroscopique  $L$ , il existe une profondeur de pénétration limite à partir de laquelle un régime asymptotique ne peut pas se développer sur tout le réseau. Par analogie avec la théorie du signal, nous ne pouvons plus omettre le temps de propagation si la longueur est supérieure à cette valeur critique car la dissolution n'est plus négligeable dans ce cas. Ainsi, si cette profondeur de pénétration est supérieure à la dimension du VER, le phénomène du transport réactif (avec déformation) pourra être étudié en considérant un régime asymptotique unique sur l'ensemble du milieu poreux. Dans le cas contraire, le régime transitoire devra être considéré.

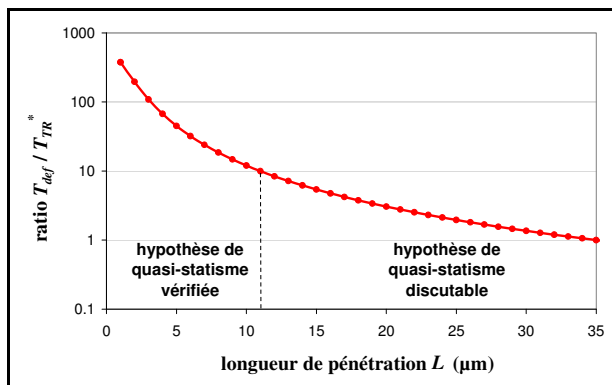


FIG. 68 Validation de l'hypothèse de quasi-statisme au niveau macroscopique

Pour le nombre de Péclet-Damköhler évalué précédemment et une efficacité de réaction moyenne de 0,7 (cf. FIG. 14), sachant que l'écoulement est nul, nous avons tracé l'inverse du rapport (267) en fonction de la longueur macroscopique  $L$  sur la figure FIG. 68. Il apparaît que la profondeur de pénétration critique, pour laquelle le rapport entre les deux temps caractéristiques est au moins supérieur à 10, vaut 11 µm. Il s'agit de la dimension d'une cellule unité environ (13,26 µm d'après le Tableau 10).

Par conséquent, nous ne pouvons pas considérer un régime asymptotique sur le réseau entier. Pour décrire cette expérience, nous devons donc revoir quelques points de notre modélisation.

## 2.2.2 Résolution fondée sur les temps caractéristiques

Il a été démontré que la dissolution était principalement contrainte par le déséquilibre chimique observé dans un volume de  $11 \mu\text{m}$  de longueur centré autour du point étudié. Au delà le transport réactif est trop long au regard du temps caractéristique de déformation et la contribution de ce déséquilibre chimique à la variation de la paroi peut être négligée. Par conséquent nous divisons l'espace poral en régions de  $11 \mu\text{m}^3$  supposées indépendantes les unes des autres. En pratique, nous considérons que chaque cellule du PNM est isolée. Cette modélisation est en accord avec la non diffusion de l'acide vers les éléments saturés en eau à  $S_{wi}$  observée expérimentalement.

A ce stade, nous aurions pu résoudre le transport réactif sur chaque milieu supposé périodique -dans le but de négliger les effets de bords- puis ajouter les flux dans un second temps. Cependant, nous avons privilégié une autre approche, potentiellement plus pédagogique, dans laquelle le transport réactif est résolu simplement, moyennant quelques hypothèses basées sur les temps caractéristiques du phénomène.

Les flux entre le corps du pore et sa gorge sont modélisés par une loi du tout ou rien : soit les flux sont négligeables et les concentrations moyennes des éléments varient de manière indépendante, soit les flux sont suffisamment élevés pour parfaitement mélanger le soluté entre les deux éléments. Le choix entre ces deux comportements est effectué en fonction du nombre de Péclet-Damköhler macroscopique. Si  $PeDa^*$  est plus grand que 1, la réaction apparente sera considérée suffisante pour isoler les éléments (comportement 1) et, si  $PeDa^*$  est inférieur à 1, les concentrations seront rendues identiques par diffusion (comportement 2). Pour terminer, nous rappelons que dans tous les cas, la conceptualisation "réseau de pores" requiert que la dissolution soit uniforme au sein d'un élément afin de conserver la morphologie initiale.

Dans le cas d'éléments isolés (comportement 1), un simple bilan de masse donne le nouveau rayon  $R_\infty$  à la fin d'une étape d'acidification :

$$R_\infty = R_0 \cdot \left[ 1 + \frac{1}{\sigma R_0} \cdot V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot (\bar{c}_0 - c^*) \right] \quad (268)$$

Effectivement, le déséquilibre chimique initial multiplié par le volume de l'élément est égal à la quantité d'acide ayant réagi au cours de l'altération acide car la réaction est totale. En corrigeant par la stœchiométrie, nous en déduisons la quantité totale de calcite dissoute, ce qui donne, en multipliant par le volume molaire, le volume de minéral dissous. La variation de rayon est ensuite obtenue en divisant par la surface. Dans l'expression ci-dessus, le rapport surface sur volume est exprimé à l'aide de la surface spécifique  $\sigma$ .

Si le corps du pore et sa gorge ont la même concentration (comportement 2), la relation (268) n'est plus valide, à moins qu'ils n'aient quasiment le même coefficient réactif apparent. Sinon, nous devons déterminer la fréquence de relaxation de l'ensemble. D'après (157), celle-ci est égale au coefficient réactif apparent  $\gamma_{cu}^*$  de la cellule-unité car elle est supposée isolée.  $\gamma_{cu}^*$  est la moyenne des coefficients réactifs de chaque élément pondérés par les quantités, ou, dans notre cas, par les volumes.

Or, en intégrant la vitesse de déformation de l'état initial à l'état final, exprimée en fonction du déséquilibre chimique moyen à l'aide de l'efficacité  $\gamma'$  de l'élément (cf. (18)), nous obtenons la nouvelle valeur du rayon :

$$R_{\infty} = R_0 + V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot \kappa \cdot \gamma' \cdot \int_0^{\infty} (\bar{c} - c^*) dt \quad (269)$$

Puisque la variation du déséquilibre chimique est une relaxation exponentielle de fréquence  $\gamma_{eq}^*$ , nous avons *in fine* :

$$R_{\infty} = R_0 \cdot \left[ 1 + \frac{1}{\sigma_{cu} R_0} \cdot V_m \cdot \frac{V_m}{V} \cdot \frac{\gamma'}{\gamma'_{cu}} (\bar{c}_0 - c^*) \right] \quad \text{avec} \quad \gamma_{cu}^* = \gamma'_{cu} \cdot \kappa \sigma_{cu} \quad (270)$$

où  $\sigma_{cu}$  est la surface spécifique de la cellule-unité.

## 2.3 Résultats

A partir de la modélisation ci-dessus, nous avons simulé une altération acide et tracé la relation perméabilité-porosité (*cf.* FIG. 69). Ce type de loi est caractérisé par sa pente et le nombre d'acidifications successives nécessaire pour obtenir ces variations de propriétés pétrophysiques.

La pente est gouvernée par la proportion de pores suivant les comportements 1 ou 2 précédents, et donc par  $PeDa^*$ . Dans le premier cas (éq. (268)), tous les éléments ont la même variation relative de rayon (nous négligeons la légère différence due à la surface spécifique). Ainsi, en valeur absolue, les corps de pores grossiront plus vite que leurs restrictions et les grands pores plus rapidement que les petits. En effet, lorsque la diffusion est limitante ( $PeDa^* > 1$ ), la dissolution a principalement lieu aux endroits où l'acide était initialement présent en grande quantité, *i.e.* dans les grands volumes. Dans le second cas (éq. (270)), comme la réaction est plus efficace dans les restrictions à cause d'un transfert de masse moins limitant, le rayon des gorges croît plus vite. Par conséquent l'homogénéisation de la concentration sur une cellule-unité favorise la dissolution des restrictions. Ceci se traduit par une augmentation de perméabilité plus prononcée pour une variation de porosité donnée.

Toutefois  $PeDa^*$  n'est pas un paramètre libre de l'expérience, dans le sens où sa valeur est contrainte par d'autres, tels que le nombre de Péclet-Damköhler microscopique, le rapport des longueurs caractéristiques et la surface spécifique moyenne (*cf.* (227)). Puisque  $l$  et  $L$  sont imposés par la modélisation réseau, ne restent que  $\sigma_r$  et  $PeDa$ . Nous rappelons que la surface spécifique réactive n'est pas égale à la surface spécifique géométrique mais lui est proportionnelle (*cf.* § 2.2 des lois  $K-\Phi$ ).

Quand la cinétique est limitée par les réactions de surface ( $PeDa \ll 1$ ), toutes les cellules suivent le comportement 2 et la perméabilité croît rapidement, et *vice-versa* si  $PeDa \gg 1$  (*cf.* FIG. 69). Cela peut sembler, à première vue, en contradiction avec la déformation préférentielle des petits éléments quand  $PeDa$  est grand mais c'est oublier que l'influence macroscopique est prépondérante sur l'effet microscopique. C'est pour éviter cette confusion que nous avons été amenés à introduire les nombres adimensionnels macroscopiques. Par ailleurs, quand la surface spécifique réactive est importante, le système tend vers le comportement 1 en raison de l'augmentation du coefficient réactif apparent. De prime abord, il apparaît donc que notre système possède trop de degrés de liberté et que nous serions en mesure de caler la courbe expérimentale quel que soit  $PeDa$  en jouant sur  $\sigma_r$ , *a priori* inconnu. Toutefois, nous allons voir que  $\sigma_r$  sera déterminé en fonction du nombre d'acidifications requis. Ainsi, la pente n'est fonction que de  $PeDa$ .

Neuf étapes d'acidification ont été nécessaires expérimentalement pour obtenir une variation de perméabilité de 35% et une augmentation de porosité de 8%. Numériquement, le nombre de cycles

exigé dépend de la variation absolue des rayons (la pente était fonction des variations relatives). Les paramètres qui agissent sur cette variation de la même manière pour les deux comportements -sans quoi l'inclinaison est modifiée- sont le déséquilibre chimique initial, le volume molaire de la calcite et la surface spécifique moyenne réactive  $\sigma_r$ . Les deux premiers sont imposés par les conditions expérimentales. Par conséquent, nous calibrons  $\sigma_r$  de sorte que les évolutions numériques des propriétés pétrophysiques coïncident avec leurs variations expérimentales. En pratique, nous calons la différence de porosité. Dans notre cas  $\sigma_r$  est égal à  $0,45 \mu\text{m}^{-1}$ .

Les simulations ont montré que la relation perméabilité-porosité peut être correctement exprimée par une loi puissance :

$$(K/K_0) = (\Phi/\Phi_0)^2 \quad (271)$$

Pour le nombre de Péclet-Damköhler de l'expérience ( $PeDa = 2$ ), la courbe numérique rend très bien compte des points expérimentaux. Un décrochage est néanmoins visible entre les deux courbes dans le coin supérieur droit. Cela peut être expliqué par la migration de fines, probablement expulsées du milieu poreux au cours du drainage au diazote ou pendant la mise sous vide qui précède chaque étape d'acidification. En effet, à partir de la cinquième acidification, la calcite peut être devenue friable à cause de la dissolution des ciments qui tenaient les grains. Ceci aurait entraîné un changement artificiel de perméabilité et porosité initiales. Toutefois leur variation est restée identique : la pente expérimentale est parallèle à la pente numérique (droites discontinues jaunes).

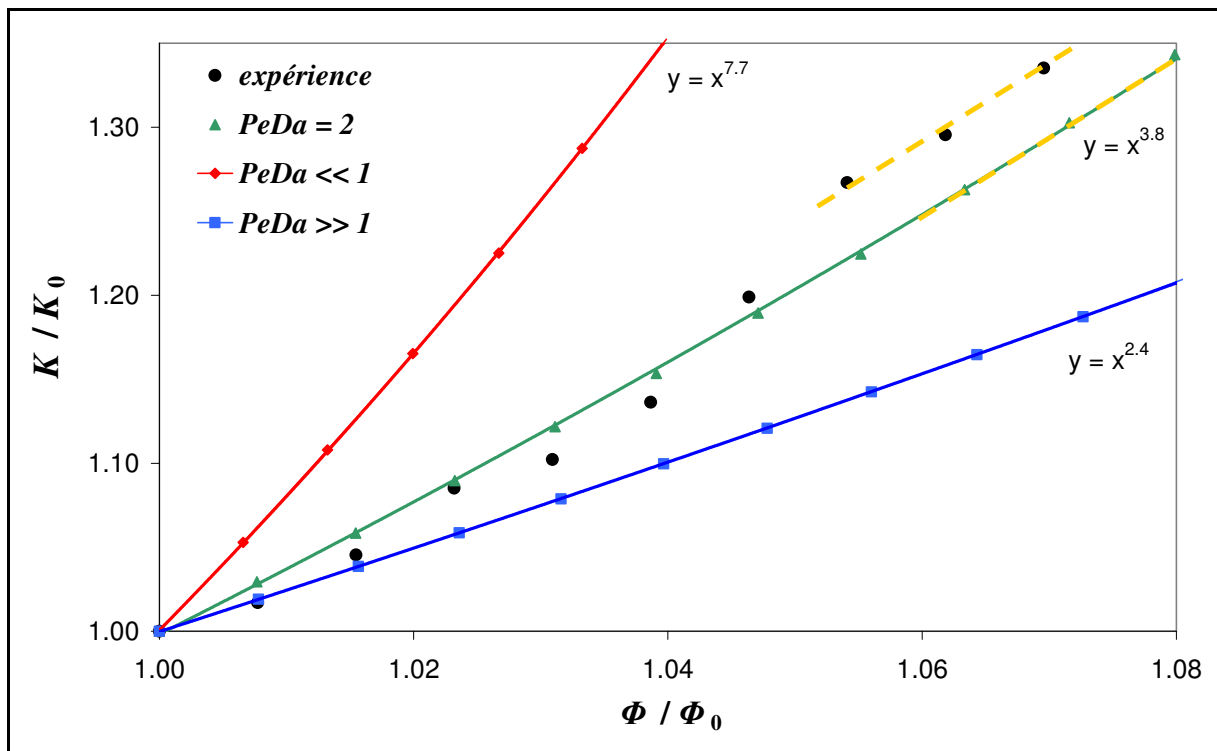


FIG. 69 Relations  $K-\Phi$  en fonction de  $PeDa$  et comparaison expérimentale

En conclusion, la modélisation du transport réactif développée a été appliquée avec succès à la simulation d'une dissolution expérimentale complexe. Nous avons par ailleurs évoqué un moyen de calibrer notre modèle réseau, en particulier sa surface réactive  $\sigma_r$ , pour ensuite l'utiliser dans les conditions asymptotiques, loin du puits et pour un déséquilibre chimique plus faible (cf. FIG. 48). Nous en tirons alors les coefficients de proportionnalité et les lois  $K-\Phi$  à intégrer à un simulateur réservoir.

## Conclusion

---

Nous avons souhaité pour clore ce mémoire confronter notre modèle théorique à des travaux expérimentaux. A défaut d'avoir pu valider directement le module "transport réactif" du simulateur réseau, cette mise en pratique a conforté la démarche à l'origine de notre modélisation.

Les observations sur micromodèles ont corroboré la classification des figures de déformation selon deux jeux de nombres adimensionnels : les nombres Péclet et Damköhler microscopiques, caractérisant le transfert, pour les effets locaux, et leur pendant macroscopique, gouvernant le transport, pour les impacts globaux. Les expériences sur micromodèles ont eu néanmoins une portée limitée car elles ne sont pas appropriées à fournir des données quantifiables. En particulier, il est difficile d'évaluer précisément une variation de porosité sur des milieux dont le volume poral n'excède pas 1 mL. En outre, le substrat en verre s'est avéré être problématique pour obtenir une couche de carbonate de calcium uniforme et adhérente, prérequis à des observations de dissolution et de précipitation. Une solution a néanmoins été élaborée pour des éventuels futurs travaux.

Nous avons ensuite étudié une expérience d'altération acide menée par Egermann et *al.* (1995). Celle-ci fut reproduite numériquement, à l'aide de la conceptualisation "réseau de pores", en appliquant néanmoins une version remaniée du module de transport réactif dans laquelle seul le transfert de masse était traité. Le transport et le champ de concentration ont été simplifiés selon les comportements limites fournis par une analyse dimensionnelle. La bonne adéquation entre l'expérience et la courbe expérimentale prouve que les mécanismes à l'œuvre lors d'une dissolution/précipitation et leur temps caractéristique ont correctement été cernés.

Cette étude a par ailleurs mis en lumière la difficulté de concevoir des expériences à même d'être fidèles aux conditions réservoir loin du puits et, par conséquent, de valider expérimentalement les simulateurs s'intéressant à cette zone. En effet, si les expériences en laboratoire sont essentielles pour calibrer les modèles (surface spécifique réactive par exemple), elles ne peuvent généralement pas reproduire ce qui se passe *in situ*. En effet, loin du puits le déséquilibre chimique est relativement faible, de sorte que la déformation est trop lente pour être investiguée expérimentalement dans des temps acceptables. C'est pourquoi bon nombre d'études en laboratoire reproduisent les conditions plus ou moins observées près du puits d'injection : fort débit, fort déséquilibre chimique... Ceci correspond au large champ d'étude des traitements acides. Cependant, même une expérience d'altération acide uniforme s'est révélée impropre à fournir des lois perméabilité-porosité applicables aux évolutions de propriétés pétrophysiques loin du puits. En effet, il s'agit d'une uniformité forcée, découlant uniquement des conditions initiales. D'un point de vue adimensionnel, en raison de son fort déséquilibre chimique, cette expérience n'est pas similaire aux déformations ayant lieu dans le réservoir.





## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

# Conclusion générale

---

L'objectif de cette thèse a été de résoudre le transport d'un soluté réactif et d'effectuer rigoureusement le changement de l'échelle du pore à celle de la carotte. Nous avons donc développé un modèle numérique, basé sur l'approche du réseau de pores (*Pore Network Modeling*), pour décrire l'impact de réactions surfaciques sur les propriétés du transport et sur l'évolution de la roche.

L'avantage du modèle réseau est qu'il prend en compte explicitement la topologie du milieu tout en simplifiant sa morphologie. Les pores et leurs restrictions sont conceptualisés par des éléments géométriques simples (sphères, cylindres ou prismes, voire fractales), pour lesquels il est possible de trouver une description moyennée du phénomène, calculée une fois pour toute en résolvant analytiquement ou numériquement les équations locales. Il s'agit par exemple d'obtenir la solution de Poiseuille pour un capillaire cylindrique en intégrant l'équation de Stokes décrivant l'écoulement. Par ailleurs, comme la distinction entre phase fluide et solide est maintenue, il est possible de définir la structure de l'espace poral, *i.e.* de construire un réseau. Le phénomène est résolu sur l'ensemble de ce réseau en faisant appel aux solutions physiques trouvées pour chaque élément : aucune relation empirique n'est nécessaire. Les résultats sont ensuite homogénéisés pour effectuer le changement d'échelle. Le PNM jette donc un pont entre les approches locales, pour lesquelles le milieu est fidèlement reconstruit et le transport résolu à partir des équations microscopiques, et les approches continues, où la roche poreuse est représentée par un équivalent homogène dans lequel le transport est décrit par une équation macroscopique.

## 1 Méthode générale

Nous nous sommes intéressés à la réponse libre d'un milieu soumis à un écoulement réactif afin que nos résultats ne soient pas tributaires de la contrainte sélectionnée. Pour ne pas imposer de concentration ou de gradient arbitraires, le réseau est totalement périodique. Dans un tel milieu, une solution asymptotique, caractérisée par une relaxation uniforme de la concentration moyenne, se développe si les déformations induites par les réactions sont plus lentes que l'établissement de ce régime. Cette condition de quasi-stationnarité est vérifiée pour un déséquilibre chimique suffisamment faible. Aussi, seul ce régime asymptotique sera modélisé. Les conditions particulières pourront être ajoutées dans un second temps. Par ailleurs, la géochimie a été simplifiée à une loi cinétique du premier ordre, pouvant être obtenue par une linéarisation du terme de consommation ou de création. Ainsi présentés, les phénomènes de dissolution et de précipitation sont équivalents, d'un point de vue transport, à une normalisation près. En effet, il s'agit dans les deux cas d'un phénomène de transfert d'ions vers ou en provenance de la paroi. Enfin, une seule phase fluide a été considérée.

Dans une première partie, en accord avec le concept sous-tendant la modélisation réseau, nous avons cherché les solutions du transport réactif pour les géométries élémentaires utilisées dans le PNM. Puisque l'approche réseau repose sur la résolution de phénomènes préalablement moyennés à l'échelle d'un élément, nous avons dû établir une correspondance entre les descriptions microscopique

et macroscopique. Les trois coefficients de l'équation macroscopique de convection-dispersion en présence de réaction, *i.e.* le coefficient réactif apparent, la vitesse moyenne du soluté et son coefficient de dispersion, ont été déterminés à partir des paramètres locaux intervenant dans les équations microscopiques : profil de vitesse, constante intrinsèque de réaction, coefficient de diffusion... Plus précisément, les paramètres macroscopiques découlent des manifestations phénoménologiques du transport réactif (disparition du soluté, déplacement de son centre de masse, étalement) qui sont modélisées à l'aide des moments spatiaux. D'après la théorie des moments, ces derniers peuvent être exprimés *via* les moments locaux issus de l'équation microscopique. Malheureusement, en pratique, une solution analytique n'est disponible que pour des géométries bidimensionnelles (cylindre, plaques parallèles). C'est pourquoi, pour des géométries plus complexes, nous avons aussi développé une méthode de calcul numérique consistant à calculer les moments globaux à partir de la propagation de particules soumises à un mouvement Brownien. Afin de faciliter l'implantation de ces coefficients dans le réseau de pores, une expression générique a été trouvée et tabulée.

Comme expliqué au cours de la deuxième partie, le champ de concentration moyenne à l'échelle du réseau est ensuite obtenu numériquement, par inversion matricielle, en écrivant la conservation de la masse aux nœuds. Pour ce faire, à l'aide des coefficients macroscopiques précédents déterminés pour chaque élément, les flux intervenant dans les bilans de matière sont calculés précisément en déterminant analytiquement le profil de concentration le long de chaque restriction entre pores. Nous en déduisons ensuite les coefficients macroscopiques du transport réactif à l'échelle de la carotte en dérivant les moments spatiaux du réseau. Après normalisation par le coefficient réactif apparent d'un mélange parfait, par la vitesse du fluide ou par la dispersion d'un traceur inerte, nous obtenons les correctifs à intégrer à l'équation de transport du simulateur d'écoulement pour tenir compte des spécificités des réactions surfaciques. Par ailleurs, à partir du déséquilibre chimique moyen, nous pouvons déterminer le déséquilibre à la paroi puis la couche de roche déposée ou dissoute au cours d'un laps de temps. Cette modification du réseau entraîne une évolution des propriétés pétrophysiques, notamment de la porosité et de la perméabilité. Ainsi nous sommes à même de fournir, pour différents régimes d'écoulement et de réaction, des lois perméabilité-porosité, basées sur un modèle physique d'évolution, contrairement à la classique mais arbitraire loi de Kozeny-Carman.

## 2 Principaux résultats

Ce travail a conduit à l'élaboration d'une classification des régimes d'écoulement réactif fondée sur la distinction entre transfert de matière vers les parois et transport le long de celles-ci. Une telle différenciation est aisée au sein du PNM puisque les éléments sont rectilignes et parfaitement délimités. Cette séparation conceptuelle permet de faire le lien entre l'approche continue, pour laquelle le transfert de masse n'est pas traité et ses conséquences intégrées par des lois souvent empiriques, et les approches locales, où on résout le déplacement sans distinguer sa finalité.

Afin de s'affranchir des valeurs des paramètres et ainsi s'assurer de la portée générale de nos résultats, le problème d'écoulement réactif a été adimensionné par deux jeux de nombres adimensionnels, l'un qualifié de microscopique pour le transfert, l'autre de macroscopique pour le transport. En effet, l'étude du transfert de masse provient de la résolution des équations locales alors que les flux de transport sont tirés de l'équation de convection-dispersion moyennée. Quel que soit le niveau de description choisi, l'écoulement réactif peut être vu comme la compétition entre déplacement, tendant à transmettre le soluté, et réactions -intrinsèques ou apparentes- conduisant à son

confinement. Nous avons comparé, plus exactement, réactions et diffusion/dispersion au sein du nombre de Péclet-Damköhler, noté  $PeDa$  ou  $PeDa^*$  selon qu'il soit microscopique ou macroscopique, puis convection et diffusion/dispersion à l'aide du nombre de Péclet, noté  $Pe$  ou  $Pe^*$ . Cependant, pour les géométries rectilignes utilisées, la convection ne participait pas au transfert et  $Pe$  ne jouait aucun rôle. Nous soulignons, par ailleurs, que les nombres macroscopiques dépendent des nombres microscopiques puisque la réaction apparente, la vitesse moyenne du soluté et sa dispersion sont fonction du profil transverse de concentration gouverné par le transfert. Toutefois leur utilisation permet une explication plus simple et rigoureuse des conséquences d'un écoulement réactif.

A l'échelle d'un pore, les coefficients macroscopiques de l'équation de transport ne dépendent que du transfert, et donc de  $PeDa$  uniquement dans notre cas. Il s'avère qu'il est possible de confondre les propriétés d'un soluté réactif avec celles d'un traceur inerte quand la cinétique est limitée par les réactions de surface ( $PeDa \ll 1$ ) car la diffusion est suffisante pour uniformiser le profil de concentration dans la direction normale aux parois. Dans ce cas, nous avons une cinétique globale environ égale à la cinétique intrinsèque. Ceci signifie plus largement que des réactions volumiques n'entraînent aucune modification des propriétés du transport. En revanche, pour une diffusion limitante ( $PeDa \gg 1$ ), le soluté voit sa vitesse moyenne augmentée d'un facteur 1,5 environ dans un capillaire cylindrique, alors que son coefficient de dispersion diminue de près de 75% par rapport aux valeurs observées pour un traceur inerte. Ceci illustre donc la nécessité de correctement modéliser les impacts des réactions surfaciques lorsque le transfert est limitant. Toutefois, au vu des simplifications émises sur la morphologie, on est en droit de se demander si les correctifs requis ont réellement une contribution supérieure à l'erreur totale commise, sans quoi le *statu quo* de la modélisation classique serait tout aussi valable. Heureusement, il est apparu que la morphologie avait une influence du second ordre par rapport à  $PeDa$ , et que par conséquent une prise en compte du transfert de masse, ne serait ce que *via* un réseau de capillaires cylindriques, entraîne bien une amélioration des prévisions.

A l'échelle du réseau, l'allure des coefficients macroscopiques est plus complexe car à la fois due au transfert et au transport. Nous avons remarqué, en comparant les résultats d'un réseau uniforme à ceux d'un milieu réel, que la topologie (connectivité, chemins d'écoulement) et la distribution de tailles de pores avaient une influence capitale sur ces coefficients, même si l'allure générale était conservée. Ceci compromet une éventuelle tabulation systématique de ces résultats, sauf, à la rigueur, pour quelques faciès particuliers. En revanche, connaissant le type de roche, dans lequel le transport réactif est simulé, on peut, au cas par cas, fournir ces correctifs au programme avant son lancement.

Côté modifications de structure poreuse, ce sont les nombres adimensionnels macroscopiques, contrôlant le champ de concentration moyenne, qui gouvernent principalement la pente des lois perméabilité-porosité. En effet, puisque les déformations sont proportionnelles au déséquilibre chimique, elles n'ont lieu que là où celui-ci est maintenu en régime asymptotique. D'un point de vue global, les figures de dissolution/précipitation sont donc caractérisées par le nombre  $\chi$ , égal à  $PeDa^*/(1+Pe^*)$ , qui compare le terme source au transport convecto-dispersif. Pour une réaction apparente limitante ( $\chi \ll 1$ ), tout le milieu est impacté par les réactions, alors que, quand  $\chi$  augmente, les déformations se cantonnent aux chemins d'écoulement puis aux grands éléments. Ces derniers présentent en effet un terme source inférieur aux autres en raison de la faiblesse de leur surface spécifique. Ainsi, une diminution de  $\chi$ , causée soit par une augmentation du débit ( $Pe$  en hausse), soit par une réduction des flux réactifs ( $PeDa$  en baisse), accentue la variation de perméabilité pour une

même évolution de porosité en transportant le soluté le long de chenaux plus variés et donc en modifiant plus largement les conductivités du réseau.

A ces figures de déformation globales se superpose l'effet microscopique du transfert de masse : selon le régime réactionnel, la dissolution/précipitation peut être localement différente, même si la concentration moyenne est identique. En effet, l'acheminement du soluté vers la paroi étant toujours plus rapide dans les petits éléments, il existe une déformation préférentielle des restrictions ou des petits pores lorsque la cinétique est limitée par le transfert de masse. Ainsi, d'un point de vue microscopique, une hausse de  $PeDa$  entraîne une variation plus prononcée de perméabilité. Où l'on voit que  $PeDa$  a deux effets contradictoires sur les propriétés pétrophysiques selon que l'on considère le transfert ou le transport. D'où l'intérêt d'avoir différencié ces deux phénomènes. L'effet microscopique est maximal lorsque les disparités au sein des déformations globales, induites par l'effet macroscopique, sont minimales. C'est donc le cas lorsque le champ du déséquilibre chimique moyen est uniforme ( $\chi \ll 1$ ). Remarquons que la rémanence de l'effet local signifie qu'une homogénéisation *stricto sensu* n'est pas possible. C'est pourquoi les lois perméabilité-porosité ne peuvent être commentées et classées qu'en distinguant les deux échelles du transport.

Pour terminer, les figures de précipitation prévues par la théorie ont été vérifiées expérimentalement sur des micromodèles en verre lorsque le transfert est limitant. Cependant, ces expériences, réalisées dans un but d'observation, n'ont pas débouché sur une quantification de la variation de porosité et de perméabilité. Par ailleurs, pour aller plus loin, ces travaux nécessiteraient des micromodèles représentatifs de réservoirs carbonatés. Cette réflexion a conduit à l'élaboration d'un traitement calcitique dont la méthode fut finalement brevetée.

Le modèle numérique fut, quant à lui, confronté à une expérience d'altération acide uniforme sur une carotte calcaire. Nous avons montré que cette expérience ne pouvait être résolue directement par notre module "transport réactif" du simulateur PNM car le fort déséquilibre chimique utilisé au cours de l'expérience infirmait notre hypothèse de quasi-statisme. Néanmoins, une résolution statistique basée sur une analyse dimensionnelle du phénomène réactif a prouvé, par sa bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, que les mécanismes à l'œuvre ont été correctement appréciés. Cette expérience a aussi été utilisée pour calibrer le réseau, en particulier sa surface spécifique réactive moyenne. Ce milieu réel a ensuite été utilisé pour simuler le transport réactif et ses impacts loin du puits, *i.e.* pour un déséquilibre chimique plus faible.

# Perspectives

---

Deux orientations sont envisagées : l'une consiste à améliorer la modélisation physique des phénomènes, l'autre à pourvoir à l'intégration de ce travail dans un simulateur réservoir. Cette seconde tâche est sans conteste primordiale pour la valorisation du modèle réseau réactif. Après quoi, le modèle pourra être validé sur un cas complexe réel et son apport quantifié en comparant la prédictibilité du simulateur avant et après intégration.

## 1 Voies de progrès sur la modélisation

Le module de transport réactif a été développé pour un système monophasique. Il paraît important, dans le cas de la modélisation des impacts liés au CO<sub>2</sub>, de l'adapter au cas diphasique. Pour ce faire, il s'agira d'effectuer l'*upscaling* entre les descriptions microscopique et macroscopique pour quelques configurations à définir. Dans le cas où il n'existerait pas de formules analytiques, l'approche numérique, basée sur les méthodes de la marche aléatoire, pourra être utilisée, comme montré au cours de cette thèse.

Par ailleurs, l'étude de sensibilité des relations perméabilité-porosité à différents paramètres structuraux tels que le rapport d'aspect, la rugosité, la tortuosité ou l'hétérogénéité initiale devra être poursuivie. Ces lois  $K-\Phi$  pourront être représentées par des lois puissances ou polynomiales afin de faciliter leur implantation dans les simulateurs. Il serait bon aussi de voir l'influence des différents régimes d'écoulement réactif sur des propriétés pétrophysiques secondaires, comme par exemple les perméabilités relatives ou la pression capillaire.

Puisque l'importance de la topologie du réseau a été démontrée, il serait intéressant de pouvoir utiliser un réseau dont la structure soit tirée de la microtomographie. Bien que le module de transport réactif ait été conçu dans le cas général, il faudrait vérifier que le passage à un réseau désordonné se fasse sans encombre. On pourra alors comparer les résultats avec ceux tirés d'un réseau régulier.

## 2 Intégration des résultats dans un simulateur réservoir

Les résultats issus du PNM ont vocation à être intégrés à des simulateurs utilisant l'approche continue afin d'améliorer leur prédictibilité quant aux conséquences d'un écoulement réactif. Les recherches menées dans le cadre de cette thèse ont mis en lumière deux apports majeurs. Nous avons envisagé leur intégration à l'aune de nos connaissances sur le fonctionnement des simulateurs de transport réactif macroscopique, en se basant en particulier sur le programme ARXIM-COORES développé par l'IFP. La démarche, expliquée ci-après, visant à améliorer les prévisions d'un simulateur réservoir sur les conséquences du transport d'un soluté réactif en y intégrant les informations issues d'un modèle réseau pour lequel transfert et transport ont pu être résolus finement, a fait l'objet d'un brevet.

A ce jour (*cf.* FIG. 70), l'écoulement est déterminé en utilisant une loi du type Darcy, en fonction des caractéristiques fournies par le modèle géologique (perméabilité, porosité, présence de failles, etc.). Le transport réactif est ensuite résolu en faisant intervenir un terme source  $\bar{\gamma}$  corrigé ou non par une efficacité de réaction  $\bar{\gamma}'$ . Ce terme source est calculé par un module géochimique (ARXIM) à l'aide des données thermodynamiques et chimiques, du modèle de surface spécifique choisi (par exemple, celui des billes flottantes), et de la concentration présente dans la maille à l'instant considéré. Or cette concentration est déduite de l'équation de transport qui elle-même dépend du terme source. Nous retrouvons le couplage entre les modules de géochimie et de transport, mentionné au début de ce rapport. La méthode usuelle consiste à itérer entre ces deux modules selon des schémas plus ou moins sophistiqués jusqu'à atteindre leur convergence simultanée. Ensuite, pour ce champ de concentration, la quantité de minéraux précipitée ou dissoute est calculée par le module géochimique. Celle-ci est reliée empiriquement à une variation de perméabilité (relation de Kozeny-Carman par exemple). La connaissance de la perméabilité est en effet nécessaire pour déterminer le champ de vitesse à l'itération temporelle suivante. Puis il suffit de réitérer avec ce nouvel écoulement autant de fois que désiré.

Une telle approche peut être améliorée en prenant en compte les spécificités des réactions surfaciques sur le transport en milieu poreux. Il suffirait pour cela d'échanger les lois empiriques, indépendantes du régime de transport réactif, par des lois construites à partir des nombres adimensionnels le gouvernant. La méthode proposée est schématisée sur l'organigramme FIG. 71. Elle consiste à insérer le module "réseau de pores" développé, ou du moins le jeu de données obtenu à l'aide de ce module. Les coefficients de proportionnalité du transport réactif dépendent cette fois-ci des nombres adimensionnels Péclet et Péclet-Damköhler, calculés à l'aide des informations issues des modules géochimiques et d'écoulement ainsi que du modèle géologique. On aura toujours le couplage entre transport et géochimie, mais de manière indirecte cette fois-ci car le transport est fonction du terme source "réel", *i.e.* tenant compte de la structure et des limitations dues au transfert de masse. Ensuite, la loi reliant la porosité à la perméabilité n'est plus unique, mais fonction de l'écoulement réactif.

A noter que l'intégration de ces relations et de ces correctifs peut être confrontée à la question du volume élémentaire représentatif à choisir. Par exemple pour une dissolution compacte, il peut être judicieux de fragmenter la maille en raison de l'hétérogénéité inhérente à ce régime de dissolution. Cependant, le problème de représentativité s'inscrit dans le cadre bien plus large et ouvert du changement d'échelle et n'est donc pas une perspective découlant de ces travaux, bien qu'il devra sans doute être discuté.

### 3 Validation expérimentale

Les comparaisons aux expériences, que ce soit qualitativement ou quantitativement, n'ont pas permis de valider directement le module de transport réactif dans les conditions pour lesquelles il a été développé. A cette fin, il faudrait concevoir une expérience sur carotte représentative du transport réactif *in situ* loin du puits et la comparer aux simulations obtenues, soit par le PNM directement, soit par le simulateur continu amélioré (*cf.* FIG. 71). A plus long terme, une confrontation avec les données sur champ d'une injection de CO<sub>2</sub> serait nécessaire.

Il serait souhaitable que la première expérience sur carotte soit la plus simple possible de sorte que la réaction chimique ayant lieu soit connue et que le déséquilibre chimique puisse être calculé.

Utilisé un acide fort s'est avéré inadéquat, on pourrait donc partir de l'eau de formation en équilibre avec la roche et la perturber que légèrement. Cependant, pour simplifier le système réactionnel et éviter la multiplication de catalyseurs ou d'inhibiteurs, il est peut-être envisageable de réaliser une eau synthétique équivalente. Dans la même optique, une roche relativement pure d'un point de vue minéralogique facilitera l'interprétation et la comparaison avec la simulation. Néanmoins, de telles conditions expérimentales seraient loin d'être la panacée puisque le temps de déformation augmente lorsque le déséquilibre chimique diminue. Donc, pour une durée d'expérience donnée, les évolutions de propriétés pétrophysiques risquent d'être non significatives, *i.e.* comprises dans l'erreur de mesure, tandis que pour obtenir des variations conséquentes, le temps nécessaire peut devenir rédhibitoire.



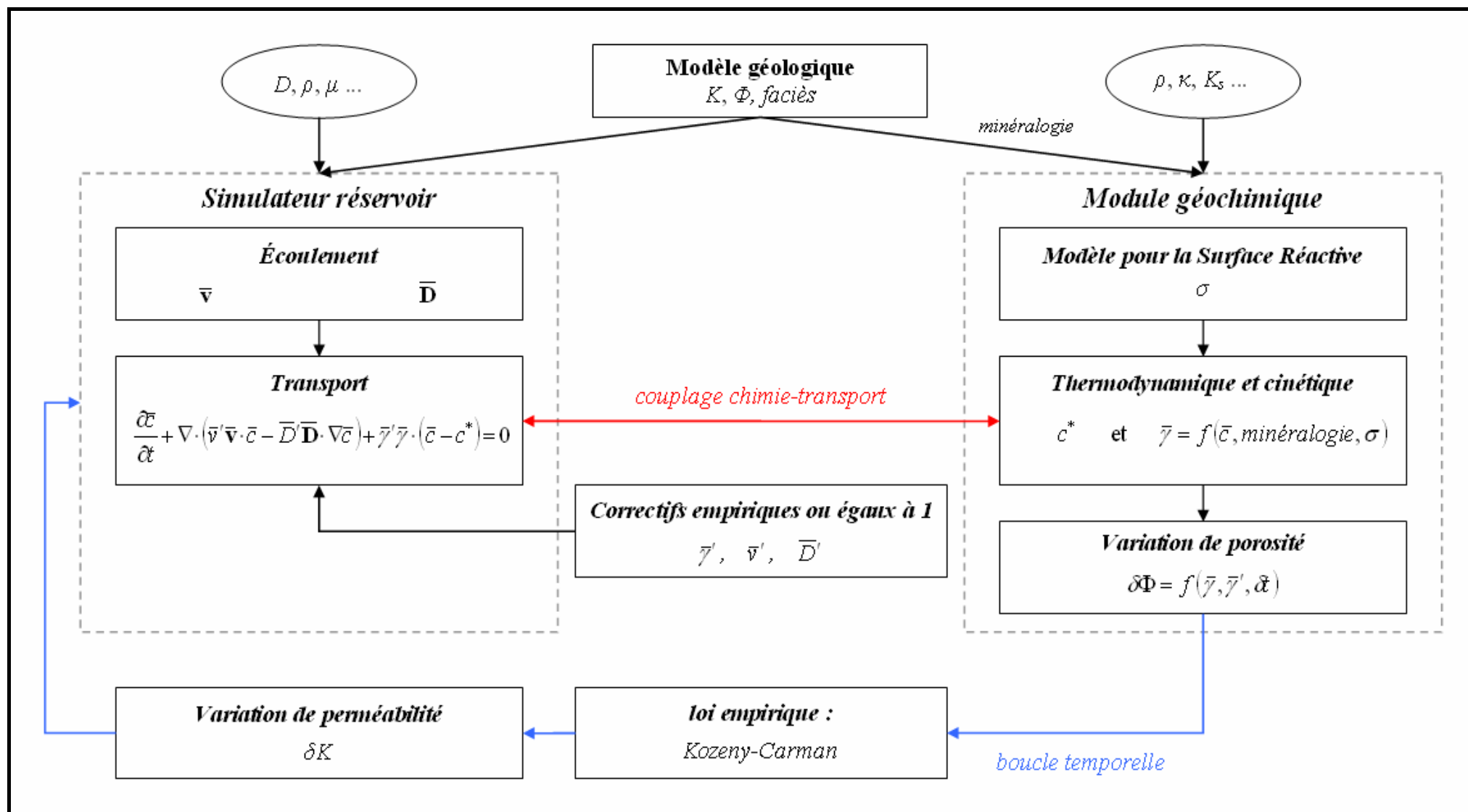


FIG. 70 Organigramme de la résolution du transport réactif au sein d'un simulateur réservoir

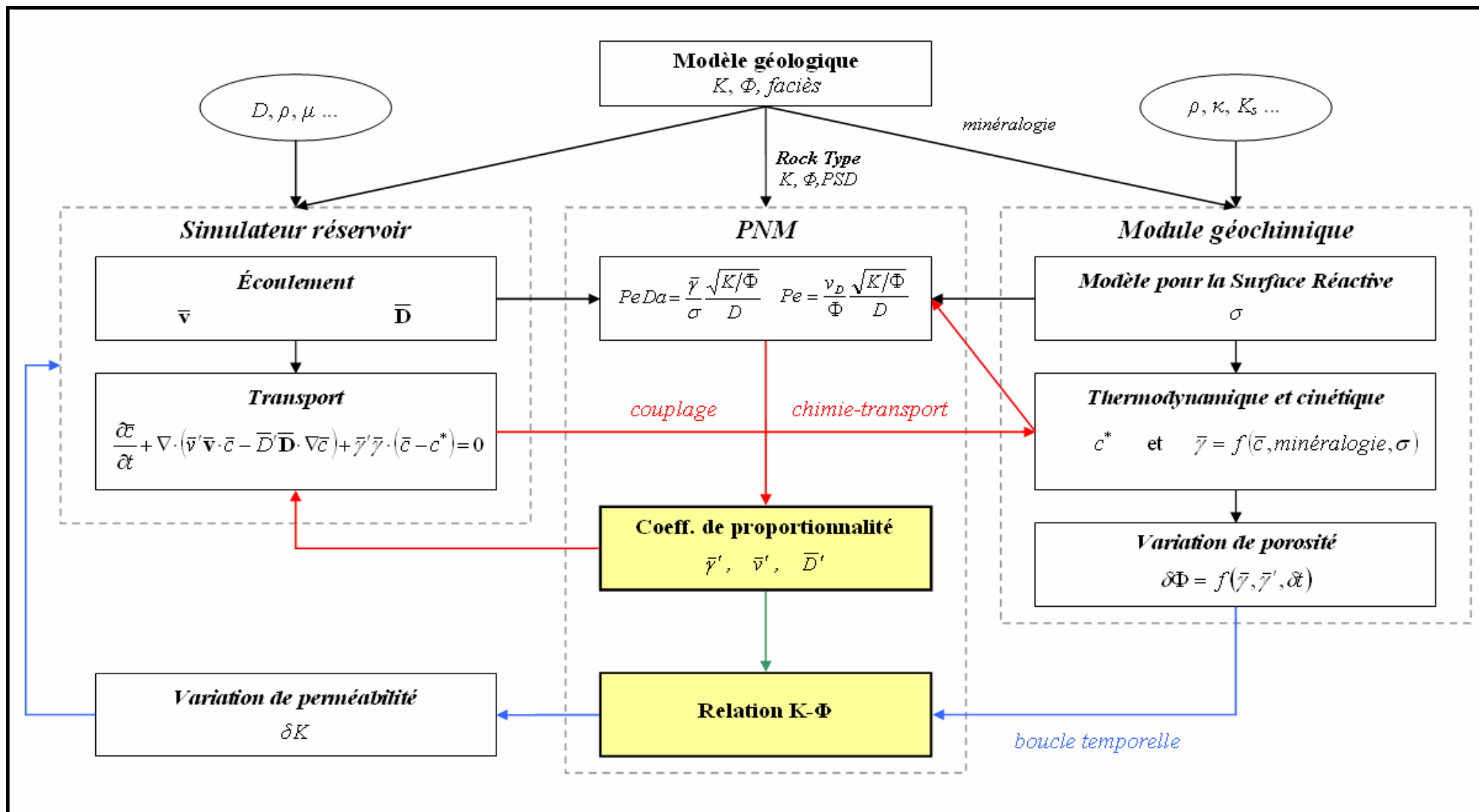


FIG. 71 Organigramme de l'intégration de l'outil PNM au sein d'un simulateur réservoir

## Bibliographie

---

ACHARYA R.C., VAN DER ZEE S.E.A.T.M. et LEIJNSE A., Approaches for modeling longitudinal dispersion in pore-networks, *Advances in Water Resources*, 2007, **30**, p. 261-272.

ACHARYA R.C., VAN DER ZEE S.E.A.T. et LEIJNSE A., Porosity-permeability properties generated with a new 2-parameter 3D hydraulic pore-network model for consolidated and unconsolidated porous media, *Advances in Water Resources*, 2004, **27**, n° 7, p. 707-723.

ADJARI A., BONTOUX N. et STONE H.A., Hydrodynamic dispersion in shallow microchannels: the effect of cross-sectional shape, *Analytical Chemistry*, 2006, **78**, n° 2, p. 387-392.

ADLER P.M., *Porous media: geometry and transport*, Butterworth-Heinemann, Boston (USA), 1992.

ADLER P.M., JACQUIN C.G. et QUIBLIER J.A., Flow in simulated porous media, *International journal of multiphase flow*, 1990, **16**, n° 4, p. 691-712.

ALVARADO V., DAVIS H.T. et SCRIVEN L.E., Effects of pore-level reaction on dispersion in porous media, *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**, n° 17, p. 2865-2881.

ARIS R., On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube, *Proc.Roy.Soc.London*, 1956, **A235**, p. 67-77.

BEKRI S., THOVERT J.F. et ADLER P.M., Dissolution of porous media, *Chemical Engineering Science*, 1995, **50**, n° 17, p. 2765-2791.

BEKRI S., THOVERT J.-F. et ADLER P.M., Dissolution and deposition in fractures, *Engineering Geology*, 1997, **48**, n° 3-4, p. 283-308.

BEKRI S. et VIZIKA O., Pore-network modeling of rock transport properties: application to a carbonate, *Society of Core Analysts*, 2006, Trondheim (Norway).

BERNABE Y., MOK U. et EVANS B., Permeability-porosity relationships in rocks subjected to various evolution processes, *Pure Application Geophysics*, 2003, **160**, p. 937-960.

BERNARD D., 3D quantification of pore scale geometrical changes using synchrotron computed microtomography, *Oil & Gas Sci.and Tech.*, 2005, **60**, n° 5, p. 747-762.

BHAT S.K., Network modeling of permeability evolution of diatomite, 1998, New Orleans (Louisiana), p. 805-817.

BOWMAN F., *Introduction to Bessel Functions*, Dover, New York (USA), 1958.

BRENNER H., Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media, *Phil.Trans.Roy.Soc.London*, 1980, **A297**, p. 81-133.

BROSSE E., MAGNIER C. et VINCENT B., Modelling Fluid-Rock Interaction Induced by the Percolation of CO<sub>2</sub>-Enriched Solutions in Core Samples: The Role of Reactive Surface Area, *Oil & Gas Sci.and Tech.*, 2005, **60**, n° 2, p. 287-305.

- CARMAN P.C., Fluid flow through granular bed, *Trans.Inst.Chem.Eng.Lond.*, 1937, **15**, p. 150-166.
- CARSLAW H.S. et JAEGER J.C., *Conduction of heat in solids*, Oxford Univ. Press, Oxford (UK), 1959.
- CHOU L., GARRELS R.M. et WOLLAST R., Comparative study of the kinetics and mechanics of dissolution of carbonate minerals, *Chemical Geology*, 1989, **78**, p. 269-282.
- CHRISTMAN P.G. et EDGAR T.F., Distributed Pore-Size Model for Sulfatation of Limestone, *A.I.Ch.E.*, 1983, **29**, n° 3, p. 388-395.
- DACCORD G., LIÉTARD O. et LENORMAND R., Chemical Dissolution of a Porous Medium by a Reactive Fluid -II. Convection vs Reaction, Behavior Diagram, *Chemical Engineering Science*, 1993, **48**, n° 1, p. 179-186.
- DAWE R.A. et ZHANG Y., Kinetics of calcium carbonate scaling using observations from glass micromodels, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1997, **18**, n° 3-4, p. 179-187.
- DORFMAN K.D., Exact computation of the mean velocity, molecular diffusivity, and dispersivity of a particle moving on a periodic lattice, *Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**, n° 18, p. 8428-8436.
- DYKAAR B.D. et KITANIDIS P.K., Macrotransport of a biologically reacting solute through porous media, *Water Resources Research*, 1996, **32**, n° 2, p. 307-320.
- EGERMANN P., BEKRI S. et VIZIKA O., An integrated approach to assess the petrophysical properties of rocks altered by rock/fluid interactions (CO<sub>2</sub> injections), *International Symposium of the Society of Core Analysts*, 2005, Toronto, Canada.
- ELRICK D.E., Source functions for diffusion in uniform shear flow, *Australian Journal of Physics*, 1962, **15**, p. 283-288.
- EUVRARD M., MEMBREY F., FILIATRE C. et FOISSY A., Crystallization of calcium carbonate at a solid/liquid interface examined by reflection of a laser beam, *Journal of Crystal Growth*, 2004, n° 265, p. 322-330.
- FATT I., The network model of porous media, *Transaction AIME*, 1956, **207**, p. 144-181.
- FREDD C.N. et FOGLER H.S., Optimum conditions for wormhole formation in carbonate porous media: Influence of transport and reaction, *SPE J.*, 1999, **4**, n° 3
- GHADERI S.M., KHARRAT R. et TAHMASEBI H.A., Experimental and theoretical study of calcium sulphate precipitation in porous media using glass micromodel, *Oil & Gas Sci.and Tech.*, 2009, **64**, n° 4, p. 489-501.
- GHIZELLAOUI S., LÉDION J., GHIZELLAOUI S. et CHIBANI A., Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré, *Dessalination*, 2004, **166**, p. 315-327.
- GOLFIER F., Dissolution des roches carbonatées par injection d'acide, thèse soutenue le 19-12-2001 à l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- GOLFIER F., BAZIN B., LENORMAND R. et QUINTARD M., Core-scale description of porous media dissolution during acid injection -Part I: Theoretical development, *Computational and Applied Mathematics*, 2004, **23**, n° 2-3, p. 173-194.

- GOLFIER F., ZARCONE C., BAZIN B., LENORMAND R., LASSEUX D. et QUINTARD M., On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium, *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, **457**, p. 213-254.
- HOEFNER M.L. et FOGLER H.S., Pore Evolution and Channel Formation During Flow and Reaction in Porous Media, *A.I.Ch.E.*, 1988, **34**, n° 1, p. 45-54.
- HORN F.J.M., Calculation of dispersion coefficients by means of moments, *Am.Inst.chem.Engrs J.*, 1971, **17**, p. 613-620.
- HUI M.H. et BLUNT M.J., Pore-Scale Modeling of Three-Phase Flow and the Effects of Wettability, *Society of Petroleum Engineers*.
- IMDAKM A.O. et SAHIMI M., Computer simulation of particle transport processes in flow through porous media, *Chemical Engineering Science*, 1991, **46**, n° 8, p. 1977-1993.
- IZGEC O., DEMIRAL B., BERTIN H. et AKIN S., CO<sub>2</sub> injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation, *Transport in Porous Media*, 2008, **72**, p. 1-24.
- L'HEUREUX I., Stochastic reaction-diffusion phenomena in porous media with nonlinear kinetics: Effects of quenched porosity fluctuations, *Physical Review Letters*, 2004, **93**, n° 18
- LAGNEAU V., Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux, thèse soutenue le 21-12-2000 à l'Ecole des Mines de Paris.
- LANDAU L.D. et LIFSHITZ E.M., *Course of theoretical physics - Volume 6 - Fluid Mechanics 2nd Edition*, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- LAROCHE C., Déplacements triphasiques en milieu poreux de mouillabilité hétérogène, thèse soutenue le 26-11-1998 à l'Université Paris XI.
- LAROCHE C. et VIZIKA O., Two-Phase Flow Properties Prediction from Small-Scale Data Using Pore-Network Modeling, *Transport in Porous Media*, 2005, **61**, n° 1, p. 77-91.
- LEBEDEV N.N., *Special Functions and their Applications*, Dover, New York (USA), 1972.
- LEBRON I. et SUAREZ L., Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, **60**, n° 15, p. 2765-2776.
- LÉDION J., Utilisation optimale des tests d'électrodéposition. Application à la détermination de l'efficacité des traitements antitartre physiques., *Tribune de l'Eau*, 1994, **567**, n° 7
- LÉDION J., LEROY P. et LABBE J.P., Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré, *TSM*, 1985, p. 323-328.
- LEE Y., MORSE J.W. et WILTSCHKO D.V., An experimentally verified model for calcite precipitation in veins, *Chemical Geology*, 1996, **130**, p. 203-215.
- LI L., PETERS C.A. et CELIA M.A., Upscaling geochemical reaction using pore-scale network modeling, *Advances in Water Resources*, 2006, **29**, p. 1351-1370.
- LI Y.H. et GREGORY S., Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, **38**, p. 703-714.
- LIDE D.R., *Handbook of Chemistry and Physics - 88th edition*, CRC Press, 2007.

- LUCIA F.J., *Carbonate Reservoir Characterization*, Springer, 2007.
- LUQUOT L., Etude des processus réactionnels dans le cadre de l'injection de CO<sub>2</sub> dans des réservoirs sédimentaires, thèse soutenue le 27-11-2008 à l'Université de Montpellier II.
- MORTENSEN N.A., OKKELS F. et BRUUS H., Reexamination of Hagen-Poiseuille flow: Shape dependence of the hydraulic resistance in microchannels, *Physical Review*, 2005, **41**
- MOURZENKO V.V., BEKRI S., THOVERT J.F. et ADLER P.M., Deposition in fractures, *Chemical Engineering Communications*, 1996, **148-150**, p. 431-464.
- NANCOLLAS G.H. et REDDY M.M., The crystallization of calcium carbonate : II. Calcite growth mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, **37**, n° 4, p. 824-830.
- NOIREL C., Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées, thèse soutenue le 25-11-2005 à l'Ecole des Mines de Paris.
- NOIREL C., BERNARD D., GOUZE Ph. et THIBAUT X., Hydraulic properties and microgeometry evolution accompanying limestone dissolution by acid water, *Oil & Gas Sci. and Tech.*, 2005, **60**, n° 1, p. 177-192.
- PLUMMER L.N., WIGLEY T.M.L. et PARKHURST D.L., The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>, *Am. Jour. Sci.*, 1978, **278**, p. 179-216.
- PRESS W.H., FLANNERY B.P., TEUKOLSKY S.A. et VETTERLING W.T., *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing (2 edition)*, Cambridge University Press, 1992.
- REDDY M.M. et NANCOLLAS G.H., The crystallization of calcium carbonate : I. Isotopic exchange and Kinetics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, **36**, n° 2, p. 166-172.
- REIS J.C. et ACOCK A.M., Permeability reduction models for the precipitation of inorganic solids in Berea sandstone, *In Situ*, 1994, **18**, n° 3, p. 347-368.
- RIECKMANN C. et KEIL F.J., Multicomponent diffusion and reaction in three-dimensional networks: General kinetics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36**, n° 8, p. 3275-3281.
- ROWAN G., Theory of acid treatment of limestone formations, *Journal of the Institute of Petroleum*, 1959, **45**, p. 431-447.
- SAFFMAN P.G., A theory of dispersion in a porous medium, *Journal of Fluid Mechanics*, 1959, **6**, n° 3, p. 321-349.
- SAHIMI M., TSOTSIS T.T. et GAVALAS G.R., Review Article Number 32. (A discussion of statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media, *Chemical Engineering Science*, 1990, **45**, n° 6, p. 1443-1502.
- SAHIMI M., MEHRABI A.R., MIRZAEI N. et RASSAMDANA H., Effect of asphalt precipitation on flow behavior and production of a fractured carbonate oil reservoir during gas injection, *Transport in Porous Media*, 2000, **41**, n° 3, p. 325-347.
- SALLES J., THOVERT J.F. et ADLER P.M., Deposition in Porous-Media and Clogging, *Chemical Engineering Science*, 1993, **48**, n° 16, p. 2839-2858.

- SANKARASUBRAMANIAN R. et GILL W.N., Unsteady convective diffusion with interphase mass transfer, *Proc.Roy.Soc.London*, 1973, **A333**, p. 115-132.
- SARIPALLI K.P., MEYER P.D., BACON D.H. et FREEDMAN V.L., Changes in Hydrologic Properties of Aquifer Media due to Chemical Reactions: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, **31**, n° 4, p. 311-349.
- SCHECHTER R.S. et GIDLEY J.L., The change in pore size distribution from surface reactions in porous media, *A.I.Ch.E.*, 1969, **15**, n° 3, p. 339-350.
- SHAPIRO M. et BRENNER H., Taylor dispersion of chemically reactive species: irreversible first-order reactions in bulk and on boundaries, *Chemical Engineering Science*, 1986, **41**, n° 6, p. 1417-1433.
- SHAPIRO M. et BRENNER H., Dispersion of a chemically reactive solute in a spatially model of a porous medium, *Chemical Engineering Science*, 1988, **43**, p. 551-571.
- SHARRATT P.N. et MANN R., Some observations on the variation of tortuosity with Thiele modulus and pore size distribution, *Chemical Engineering Science*, 1987, **42**, n° 7, p. 1565-1576.
- SHIRAKI R. et BRANTLEY S.L., Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C : an evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**, n° 8, p. 1457-1471.
- STEWART T.L. et KIM D.S., Modeling of biomass-plug development and propagation in porous media, *Biochemical Engineering Journal*, 2004, **17**, p. 107-119.
- SUCHOMEL B.J., CHEN B.M. et ALLEN M.B.I., Network model of flow, transport and biofilm effects in porous media, *Transport in Porous Media*, 1998, **30**, n° 1, p. 1-23.
- SUN Y., BUSCHECK T.A. et HAO Y., Modeling reactive transport using exact solutions for first-order reaction networks, *Transport in Porous Media*, 2008, **71**, p. 217-231.
- TAYLOR G.I., Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube, *Proc.Roy.Soc.London*, 1953, **A219**, p. 186-203.
- VAYENAS D.V., MICHALOPOULOU E., CONSTANTINIDES G.N., PAVLOU S. et PAYATAKES A.C., Visualization experiments of biodegradation in porous media and calculation of the biodegradation rate, *Advances in Water Resources*, 2002, **25**, p. 203-219.
- YOUSSEF S., ROSENBERG E., GLAND N., BEKRI S. et VIZIKA O., Quantitative 3D Characterisation of the Pore Space of Real Rocks: Improved  $\mu$ -CT Resolution and Pore Extraction Methodology, *Society of Core Analysts*, 2007, Calgary (Canada).
- ZETTL A., *Sturm-Liouville Theory*, American Mathematical Society, 2005.
- ZHENG C. et BENNETT G.D., *Applied contaminant transport modeling (Second Edition)*, Wiley-Interscience, New-York (USA), 2002.

# Liste des publications et communications

---

## ARTICLE :

ALGIVE L., BEKRI S. et VIZIKA O., Reactive Pore Network Modeling dedicated to the determination of the petrophysical property changes while injecting CO<sub>2</sub>, soumis au *SPE journal* le 15-07-2009.

## BREVETS :

ROBIN M., ALGIVE L. et BEKRI S., Modèle physique représentatif d'un réseau poreux carbonaté et procédé de fabrication, publié le 11-09-2009 sous le numéro 2.928.484.

ALGIVE L., BEKRI S. et VIZIKA O., Méthode pour déterminer l'évolution de propriétés pétrophysiques d'une roche au cours de la diagenèse, déposé le 18-12-2008 sous le numéro 08 / 07.273.

ALGIVE L., BEKRI S. et VIZIKA O., Méthode pour optimiser le stockage géologique du CO<sub>2</sub> en améliorant les prévisions des modifications des propriétés pétrophysiques induites par l'injectivité.

## COMMUNICATIONS ORALES AVEC ACTE :

ALGIVE L., BEKRI S., ROBIN M. et VIZIKA O., Reactive transport: experiments and pore-network modelling, *Society of Core Analysts*, 12-09-2007, Calgary (Canada).

ALGIVE L., BEKRI S. et VIZIKA O., Reactive Pore Network Modeling dedicated to the determination of the petrophysical property changes while injecting CO<sub>2</sub>, *Annual technical Conference and Exhibition*, 07-10-2009, New-Orleans (USA).

ALGIVE L., BEKRI S., NADER F., LERAT O. et VIZIKA O., Reactive Pore Network Modeling technology to evaluate the impact of diagenesis on the petrophysical properties of a rock, *International Petroleum Technology Conference*, 07-12-2009, Doha (Quatar).

## COMMUNICATIONS ORALES SANS ACTE :

ALGIVE L., BEKRI S. et VIZIKA O., Transport réactif : modélisation des modifications de structure poreuse via un réseau de pores, *Journées sur les Écoulements en Milieu Poreux*, 25-10-2007, Lyon (France).

ALGIVE L., BEKRI S., VIZIKA O. et FOURAR M., Reactive percolation using Pore-Network Modelling, *Computational Methods on Water Resources*, 06-07-2008, San Francisco (USA).

## POSTER :

ALGIVE L., BEKRI S. et VIZIKA O. et FOURAR M., Numerical modelling of precipitation and dissolution phenomena: Permeability versus Porosity Relationships, *Interpore – First Conference on Challenges of Porous Media*, 11-03-2009, Kaiserslautern (Allemagne).



# **APPENDIX**

## Détails des calculs de la première partie

Pour des questions de lisibilité, les explications techniques ont été reportées en fin de partie. Elles permettront au lecteur désireux d'obtenir la démonstration des équations exposées.

$$^1 \int_{Q_\infty} \left( \frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} + \gamma^* \bar{c}' \right) d\mathbf{R}' = 0 \Leftrightarrow \frac{dm_0}{dt} + \int_{Q_\infty} \nabla \cdot \mathbf{J} d\mathbf{R}' + \gamma^* m_0 = 0$$

Or l'intégrale de la divergence du flux sur une boule de rayon  $\rho$ , notée  $B_\rho$ , est égale, d'après le théorème de Green-Ostrogradski, à l'intégrale de ce flux sur la surface de cette boule. En connaissant la valeur maximale de la densité de flux sur la surface, il est donc possible de borner cette intégrale :

$$\left| \int_{B_\rho} \nabla \cdot \mathbf{J} d\mathbf{R}' \right| = \left| \oint_{\partial B_\rho} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} d\mathbf{R}' \right| \leq a \rho^{n-1} \sup_{R=\rho} |\mathbf{J}(\mathbf{R})| \quad \text{où } n \text{ est la dimension de l'espace}$$

Or d'après la limite (35), pour tout réel  $\varepsilon$ , il existe un rayon  $\rho$  tel que pour tout  $|\mathbf{R}| \geq \rho$

$$|\mathbf{J}(\mathbf{R})| \leq \frac{\varepsilon}{\rho^{n-1}}$$

Nous savons donc que  $\lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_{B_\rho} \nabla \cdot \mathbf{J} d\mathbf{R}' = \int_{Q_\infty} \nabla \cdot \mathbf{J} d\mathbf{R}' = 0$ , ce qui prouve la formulation (41).

$$^2 \int \mathbf{R} \left( \frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} + \gamma^* \bar{c}' \right) d\mathbf{R}' = 0 \Leftrightarrow \frac{dm_1}{dt} + \int \nabla \cdot (\mathbf{R}\mathbf{J}) d\mathbf{R}' - \int \mathbf{J} d\mathbf{R}' + \gamma^* m_1 = 0$$

$$\text{Car } \nabla \cdot (\mathbf{R}\mathbf{J}) = \mathbf{R}\nabla \cdot \mathbf{J} + \nabla \mathbf{R} \cdot \mathbf{J} \quad \text{et} \quad \nabla \mathbf{R} = \mathbf{I}$$

Comme  $|\mathbf{R}|^m \mathbf{J} \rightarrow 0$ , d'après une démonstration équivalente à la note précédente, mais en utilisant le théorème de la divergence généralisé,  $\int \nabla \cdot (\mathbf{R}\mathbf{J}) d\mathbf{R}' = 0$ .

De plus,  $\int \mathbf{J} d\mathbf{R}' = \mathbf{v}^* \int \bar{c}' d\mathbf{R}' - \mathbf{D}^* \int \nabla \bar{c}' d\mathbf{R}' = \mathbf{v}^* m_0$ , puisque  $\int_{Q_\infty} \nabla \bar{c}' d\mathbf{R}' = \oint_{\partial Q_\infty} \bar{c}' \mathbf{n} d\mathbf{R}' = 0$  à cause des conditions aux limites (cf. note 1).

$$^3 \int \mathbf{R}^2 \left( \frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} + \gamma^* \bar{c}' \right) d\mathbf{R}' = 0 \Leftrightarrow \frac{dm_2}{dt} + \int \mathbf{R}^2 \nabla \cdot \mathbf{J} d\mathbf{R}' + \gamma^* m_2 = 0$$

Or  $\nabla \cdot (\mathbf{R}^2 \mathbf{J}) = \nabla \mathbf{R} \cdot (\mathbf{R} \mathbf{J})' + \mathbf{R} \nabla \cdot (\mathbf{R} \mathbf{J}) = (\mathbf{R} \mathbf{J})' + \mathbf{R} \mathbf{J} + \mathbf{R}^2 \nabla \cdot \mathbf{J}$

Et  $(\mathbf{R} \mathbf{J})' = \mathbf{J} \mathbf{R}$  pour le produit dyadique d'après la définition<sup>5</sup>.

Donc, comme  $\int \nabla \cdot (\mathbf{R}^2 \mathbf{J}) d\mathbf{R}' = 0$  (cf. notes précédentes),  $\frac{d\mathbf{m}_2}{dt} - \int \mathbf{R} \mathbf{J} d\mathbf{R}' - \int \mathbf{J} \mathbf{R} d\mathbf{R}' + \gamma^* \mathbf{m}_2 = 0$

D'autre part,  $\int \mathbf{R} \mathbf{J} d\mathbf{R}' = \int \mathbf{R} \bar{c}' d\mathbf{R}' \mathbf{v}^* - \int \mathbf{R} \nabla \bar{c}' d\mathbf{R}' \mathbf{D}^* = \mathbf{m}_1 \mathbf{v}^* + m_0 \mathbf{D}^*$

Car, nous savons, d'après les conditions aux limites et les identités remarquables (cf. note 2) que  $\int \mathbf{R} \nabla \bar{c}' d\mathbf{R}' = -\int \bar{c}' d\mathbf{R}'$  puisque  $\int \nabla \cdot (\mathbf{R} \bar{c}') d\mathbf{R}' = 0$ . De manière identique, mais en faisant attention à la non commutativité,  $\int \mathbf{J} \mathbf{R} d\mathbf{R}' = \mathbf{v}^* \mathbf{m}_1 + m_0 \mathbf{D}^*$ .

$$^4 \frac{d\sigma}{dt} = \frac{1}{m_0} \frac{d\mathbf{m}_2}{dt} - \left( \frac{1}{m_0} \right)^2 \frac{dm_0}{dt} \mathbf{m}_2 - \frac{d\mathbf{m}_1/m_0}{dt} \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} - \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \frac{d\mathbf{m}_1/m_0}{dt}$$

Or  $\gamma^* = -\frac{1}{m_0} \frac{dm_0}{dt}$  et  $\mathbf{v}^* = \frac{d\mathbf{m}_1/m_0}{dt}$

Donc  $\frac{d\sigma}{dt} = \frac{1}{m_0} \left( \frac{d\mathbf{m}_2}{dt} + \gamma^* \mathbf{m}_2 - \mathbf{v}^* \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_1 \mathbf{v}^* \right)$

### 5 Définition du produit dyadique :

Le produit dyadique de deux vecteurs a pour résultat un tenseur d'ordre 2. Il s'agit d'un produit extérieur (augmentation de l'ordre) contrairement au produit scalaire (diminution de l'ordre).

Définissons explicitement le produit dyadique pour un espace bidimensionnel de base (i,j). Soient a et b deux vecteurs. Le tenseur dyadique **ab** est égal à  $a_i b_j \mathbf{ii} + a_i b_j \mathbf{ij} + a_j b_i \mathbf{ji} + a_j b_j \mathbf{jj}$ . La dyade ij a pour représentation matricielle dans la base (i,j) la matrice nulle, sauf à la ligne i de la colonne j où le scalaire vaut 1.

<sup>6</sup> L'équation (41) a pour solution évidente  $Q = Q_0 \cdot \exp(-\gamma^* t)$  avec  $Q_0 = \int_{Q_0} \bar{c}' d\mathbf{R}' = \int_V \bar{c}' d\mathbf{R}'$  puisqu'au

delà  $c'$  est nul. Or (cf. (22))  $Q_0 = \frac{1}{\langle c \rangle_V^0 - c^*} \int_V \frac{(\bar{c}_0 - c^*)}{V} d\mathbf{R} = \frac{\langle c \rangle_V^0 - c^*}{\langle c \rangle_V^0 - c^*} = 1$

$\mathbf{v}^* = \frac{d\bar{\mathbf{R}}}{dt} \Rightarrow \bar{\mathbf{R}} = (\mathbf{v}^* t + \mathbf{B}^*) \Rightarrow \mathbf{m}_1 = m_0 (\mathbf{v}^* t + \mathbf{B}^*)$  car  $\bar{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{m}_1}{m_0}$

$\mathbf{D}^* = \frac{1}{2} \frac{d\sigma}{dt} \Rightarrow \sigma = 2\mathbf{D}^* t + \mathbf{F}' \Rightarrow \mathbf{m}_2 = m_0 \left( 2\mathbf{D}^* t + \left( \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \right)^2 + \mathbf{F}' \right)$  car  $\sigma = \frac{\mathbf{m}_2}{m_0} - \left( \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \right)^2$

Or  $\left( \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \right)^2 = (\mathbf{v}^* t + \mathbf{B}^*)^2 = \mathbf{v}^{*2} t^2 + (\mathbf{v}^* \mathbf{B}^* + \mathbf{B}^* \mathbf{v}^*) t + \mathbf{B}^{*2}$

Donc  $\mathbf{m}_2 = m_0 (\mathbf{v}^* t^2 + [2\mathbf{D}^* + (\mathbf{v}^* \mathbf{B}^* + \mathbf{B}^* \mathbf{v}^*)]t + \mathbf{F}^*)$

<sup>7</sup> Si  $\mu_0 = f(t)X(r)$ ,  $\frac{\partial \mu_0}{\partial t} + L\mu_0 = 0$  devient  $\frac{1}{f} \frac{df}{dt} = -\frac{1}{X} LX = -\lambda$  où  $\lambda$  est une constante car les deux termes n'ont pas de variables communes.

Alors  $f = \exp(-\lambda t)$  et  $LX = \lambda X$  donc  $\lambda$  est une valeur propre de  $L$  et  $X$  son vecteur propre associé. Ensuite, d'après le théorème de superposition, toute combinaison des fonctions  $X$ , solutions du problème, constitue une solution.

<sup>8</sup> Le moment est égal à  $\mu_0(r, t) = A_0 X_0(r) \exp(-\lambda_0 t) \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n X_n(r)}{A_0 X_0(r)} \exp(-(\lambda_n - \lambda_0)t) \right)$ .

La forme asymptotique,  $\mu_0(\mathbf{r}, t) \approx A_0 X_0(\mathbf{r}) \exp(-\lambda_0 t) (1 + \exp)$ , est donc valide si chaque composante de la somme est négligeable. En particulier, comme les valeurs propres sont positives et croissantes, il suffit que la première puisse être négligée. Remarquons que la somme infinie des termes est alors bien négligeable, en raison de la convergence de la série d'exponentielles.

Donc, en supposant que  $A_n X_n(r)$  est du même ordre pour chaque vecteur propre, la forme asymptotique est vérifiée dès que  $\exp(-(\lambda_1 - \lambda_0)t) < \varepsilon$ .

Ceci est équivalent à  $-(\lambda_1 - \lambda_0)t < -A$  avec  $A$  un réel positif très grand (au choix de l'utilisateur). Par conséquent, la condition devient :

$$(\lambda_1 - \lambda_0)t > A \Rightarrow t \gg \frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_0)}$$

<sup>9</sup> La fraction du déséquilibre moyen initial est le rapport des moments globaux :  $\frac{m_0(t_{asy})}{m_0(0)}$

Or comme le moment global est calculé à partir du déséquilibre chimique normalisé par sa valeur initiale (cf. note 6),  $m_0(0) = 1$ . Donc, d'après l'expression asymptotique (69) du moment,

$$\frac{m_0(t_{asy})}{m_0(0)} = A_0 W_0 \exp(-\lambda_0 t_{asy})$$

<sup>10</sup> Renormaliser la concentration par le déséquilibre moyen constaté au début du régime asymptotique revient à obtenir un moment global égal à l'unité pour  $t = t_{asy}$ .

$$m_0(t_{asy}) = \int_V c' d\mathbf{r}' d\mathbf{R}' = \frac{\langle c \rangle_t - c^*}{\langle c \rangle_{t_{asy}} - c^*} = 1$$

Pour obtenir les expressions des moments sous cette nouvelle convention, il suffit de diviser par la fraction de déséquilibre restant au début du régime asymptotique, soit  $A_0 W_0 \exp(-\lambda_0 t_{asy})$ . Donc,

$$m_0(t) \approx \exp(-\lambda_0(t - t_{asy})) (1 + \exp)$$

Il est alors commode de translater l'origine des temps de  $t_{asy}$ , pour finalement obtenir :

$$m_0(t) \approx \exp(-\lambda_0 t)(1 + \exp)$$

$$\mu_0(\mathbf{r}, t) \approx X'_0(\mathbf{r}) \exp(-\lambda_0 t)(1 + \exp) \quad \text{avec} \quad X'_n = \frac{X_n}{W_0}$$

Remarquons que le vecteur propre  $X'_0 = \frac{X_0}{W_0}$  vérifie  $\int_{q_0} X'_0 d\mathbf{r}' = 1$  alors que  $\int_{q_0} X_0^2 d\mathbf{r}' = 1$

$$^{11} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_1}{\partial t} = -\lambda_0 \exp(-\lambda_0 t) (X'_0(\mathbf{r}) \mathbf{v}^* t + \mathbf{B}(\mathbf{r})) + \exp(-\lambda_0 t) X'_0(\mathbf{r}) \mathbf{v}^* \quad \text{et}$$

$L \boldsymbol{\mu}_1 = \lambda_0 \exp(-\lambda_0 t) (X'_0(\mathbf{r}) \mathbf{v}^* t) + \exp(-\lambda_0 t) L \mathbf{B}(\mathbf{r})$  car  $L$  est linéaire et  $X'_0$  est un vecteur propre de cet opérateur associé à la valeur  $\lambda_0$ .

$$\text{Donc } \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_1}{\partial t} + L \boldsymbol{\mu}_1 = \exp(-\lambda_0 t) [X'_0(\mathbf{r}) \mathbf{v}^* - \lambda_0 \mathbf{B}(\mathbf{r}) + L \mathbf{B}(\mathbf{r})]$$

Comme  $\mathbf{v} \mu_0 = \exp(-\lambda_0 t) X'_0 \mathbf{v}$  aux temps longs,

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}_1}{\partial t} + L \boldsymbol{\mu}_1 = \mathbf{v} \mu_0 \Leftrightarrow (L - \lambda_0) \mathbf{B}(\mathbf{r}) = (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) X'_0(\mathbf{r})$$

$$^{12} \langle (L - \lambda_0) \mathbf{B}(\mathbf{r}), X'_0 \rangle = \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}), (L - \lambda_0) X'_0 \rangle \quad \text{car } L \text{ et } a \text{ fortiori } L - \lambda_0 \text{ est un opérateur hermitien.}$$

$$\langle (L - \lambda_0) \mathbf{B}(\mathbf{r}), X'_0 \rangle = \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}), \lambda_0 X'_0 - \lambda_0 X'_0 \rangle \quad \text{car } L(X'_0) = \lambda_0 X'_0 \quad (\text{vecteur propre})$$

$$\langle (L - \lambda_0) \mathbf{B}(\mathbf{r}), X'_0 \rangle = 0 \quad \text{car tout produit scalaire avec le vecteur nul est nul.}$$

$$^{13} \langle (\mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mathbf{v}^*) X'_0, X'_0 \rangle = \langle \mathbf{v}(\mathbf{r}) X'_0, X'_0 \rangle - \mathbf{v}^* \langle X'_0, X'_0 \rangle = 0 \text{ d'après la nullité du membre de gauche (note 12)}$$

$$\text{Donc, comme } \langle X'_0, X'_0 \rangle = \frac{1}{W_0^2} \langle X_0, X_0 \rangle = \frac{1}{W_0^2}, \quad \mathbf{v}^* = W_0^2 \langle \mathbf{v} X'_0, X'_0 \rangle = \langle \mathbf{v} X_0, X_0 \rangle = \int_{q_0} \mathbf{v}(\mathbf{r}) X_0^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'$$

<sup>14</sup> Nous savons que le vecteur propre  $X'_0$  du problème de Sturm-Liouville vérifie, par construction,  $(\mathbf{v}_r X'_0 - \mathbf{D}_r \cdot \nabla_r X'_0) \cdot \mathbf{n} = \kappa X'_0$  sur  $S_p$ . (cf. (59))

$$\text{De même } (\mathbf{v}_r \boldsymbol{\mu}_1 - \mathbf{D}_r \cdot \nabla_r \boldsymbol{\mu}_1) \cdot \mathbf{n} = \kappa \boldsymbol{\mu}_1 \quad \text{sur } S_p \quad (\text{cf. (54)})$$

donc  $\mathbf{B}$ , qui est une combinaison linéaire (cf. (74)) de ces deux vecteurs, vérifie aussi cette condition.

Donc en utilisant l'expression asymptotique (74),  $(\mathbf{v}_r \mathbf{B} - \mathbf{D}_r \cdot \nabla_r \mathbf{B}) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mathbf{B}$  sur  $S_p$

$$^{15} \langle (L - \lambda_0) \mathbf{B}(\mathbf{r}), X'_n \rangle = \langle (\mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mathbf{v}^*) X'_0, X'_n \rangle \quad \text{d'après le produit scalaire de l'expression (76)}$$

$$\mathbf{C}_n \langle L X'_n, X'_n \rangle - \lambda_0 \mathbf{C}_n \langle X'_n, X'_n \rangle = \langle \mathbf{v}(\mathbf{r}) X'_0, X'_n \rangle - \mathbf{v}^* \langle X'_0, X'_n \rangle \quad \text{en raison de la linéarité}$$

$$(\lambda_n - \lambda_0) \frac{\langle X'_n, X'_n \rangle}{W_0^2} \mathbf{C}_n = \frac{\langle \mathbf{v}(\mathbf{r}) X'_0, X'_n \rangle}{W_0^2} \quad \text{d'après (72) et car } X'_n \text{ est un vecteur propre}$$

$$(\lambda_n - \lambda_0) \mathbf{C}_n = \langle \mathbf{v}(\mathbf{r}) X_0, X_n \rangle \quad \text{car la base } X_n \text{ est orthonormale.}$$

$$16 \quad \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \exp(-\lambda_0 t) \left[ -\lambda_0 \left( \mathbf{v}^{*2} X_0' t^2 + (2\mathbf{D}^* X_0' + (\mathbf{v}^* \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v}^*)) t + \mathbf{F} \right) + 2\mathbf{v}^{*2} X_0' t + (2\mathbf{D}^* X_0' + (\mathbf{v}^* \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v}^*)) \right]$$

en constatant que les coefficients macroscopiques sont constants et que  $\mathbf{B}$  ne dépend que des variables spatiales par construction.

$$\mathbf{L} \boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{r}, t) = \exp(-\lambda_0 t) \left[ \lambda_0 \left( \mathbf{v}^{*2} X_0' t^2 + (2\mathbf{D}^* X_0' + (\mathbf{v}^* \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v}^*)) t \right) + \mathbf{L} \mathbf{F} + ((\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) \mathbf{v}^* + \mathbf{v}^* (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*)) X_0' t \right]$$

avec  $\mathbf{L} \mathbf{B} = (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) X_0' + \lambda_0 \mathbf{B}$  (cf. (76))

Alors, comme  $((\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) \mathbf{v}^* + \mathbf{v}^* (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*)) = -2\mathbf{v}^{*2} + \mathbf{v} \mathbf{v}^* + \mathbf{v}^* \mathbf{v}$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{L} \boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{r}, t) = \exp(-\lambda_0 t) \left[ (\mathbf{L} - \lambda_0) \mathbf{F} + (2\mathbf{D}^* X_0' + (\mathbf{v}^* \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v}^*) + (\mathbf{v} \mathbf{v}^* + \mathbf{v}^* \mathbf{v}) X_0' t) \right]$$

D'autre part, en utilisant les expressions asymptotiques (68) et (74) de  $\mu_0$  et  $\boldsymbol{\mu}_1$  :

$$2\mu_0 \mathbf{D} + \mathbf{v} \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_1 \mathbf{v} = \exp(-\lambda_0 t) \left[ 2\mathbf{D} X_0' + ((\mathbf{v} \mathbf{v}^* + \mathbf{v}^* \mathbf{v}) X_0' t + \mathbf{v} \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v}) \right]$$

$$\text{Donc } \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_2}{\partial t} + \mathbf{L} \boldsymbol{\mu}_2 = 2\mu_0 \mathbf{D} + \mathbf{v} \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_1 \mathbf{v} \Leftrightarrow (\mathbf{L} - \lambda_0) \mathbf{F} + 2\mathbf{D}^* X_0' + (\mathbf{v}^* \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v}^*) = 2\mathbf{D} X_0' + (\mathbf{v} \mathbf{B} + \mathbf{B} \mathbf{v})$$

$$17 \quad \mathbf{D}_c^* = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \langle (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) X_n, X_0 \rangle \mathbf{C}_n + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{C}_n \langle (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) X_n, X_0 \rangle \quad \text{d'après le développement en série (78) de}$$

$\mathbf{B}$  et puisque  $W_0 X_n' = X_n$

Or, pour des fonctions réelles,

$$\langle (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) X_n, X_0 \rangle = \int_{\mathcal{Q}_0} (\mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mathbf{v}^*) X_n(\mathbf{r}) X_0(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) X_0, X_n \rangle$$

De plus  $\langle (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*) X_0, X_n \rangle = \langle \mathbf{v} X_0, X_n \rangle - \mathbf{v}^* \langle X_0, X_n \rangle = \langle \mathbf{v} X_0, X_n \rangle = (\lambda_n - \lambda_0) \mathbf{C}_n$  d'après (79).

$$\text{Donc } \mathbf{D}_c^* = \sum_{n=0}^{\infty} (\lambda_n - \lambda_0) \mathbf{C}_n \mathbf{C}_n$$

18 Prouvons que l'intégrale possède une limite finie. En raison de la vitesse de propagation finie du front, nous avons vu que les déformations de la paroi sont nulles au delà d'un certain espace noté  $V$ .

Alors, le vecteur macroscopique normalisé s'écrit  $d\mathbf{R}' = \frac{d\mathbf{R}}{V}$ .

$$\text{Puisque } d = 0 \quad \text{si } \mathbf{R} \notin V, \quad |\bar{d}| = \int_{\mathcal{Q}^\infty} d d\mathbf{R}' \leq \int_V \frac{|d_{\max}|}{V} d\mathbf{R} \leq |d_{\max}|$$

19 Soient  $T_{elem}^0$ ,  $T_{elem}^t$  et  $T_{res}^t$  les temps de déformation définis respectivement à l'aide de la concentration moyenne de l'élément au début du régime asymptotique, celle de l'élément à l'instant  $t$  et celle du réseau à cet instant. Les temps sont reliés par les expressions suivantes :

$$\frac{T_{elem}^0}{T_{elem}^t} = \frac{\langle c \rangle_{elem}^t - c^*}{\langle c \rangle_{elem}^0 - c^*} = \langle c' \rangle_t = m_0(t) = \exp(-\gamma^* t) \quad \text{d'après (71)} \quad \text{et} \quad \frac{T_{res}^t}{T_{elem}^t} = \frac{\langle c \rangle_{elem}^t - c^*}{\langle c \rangle_{res}^t - c^*} = C'(t)$$

$$\text{Or } \frac{\partial \bar{d}'(\mathbf{r}, t)}{\partial t / T_{elem}^0} = \frac{X_0'(\mathbf{r}) \cdot \exp(-\gamma^* t)}{\bar{\gamma}'} \quad \text{d'après (72), donc}$$

$$\frac{\partial \bar{d}'(\mathbf{r}, t)}{\partial t / T_{elem}^t} = \frac{\partial \bar{d}'(\mathbf{r}, t)}{\partial t / T_{elem}^0} \exp(\gamma^* t) = \frac{X_0'(\mathbf{r})}{\bar{\gamma}'}$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial \bar{d}'(\mathbf{r}, t)}{\partial t / T_{res}^t} = \frac{\partial \bar{d}'(\mathbf{r}, t)}{\partial t / T_{elem}^t} C'(t) = \frac{X_0'(\mathbf{r})}{\bar{\gamma}'}$$

$$^{20} \text{ Tout d'abord, } -\frac{d}{dr} \left( Dr \frac{dX}{dr} \right) + \gamma_v r X = \lambda r X \quad \text{est équivalent à} \quad r \frac{d^2 X}{dr^2} + \frac{dX}{dr} + r \frac{\lambda - \gamma_v}{D} X = 0$$

Ensuite, effectuons le changement de variable  $x = \sqrt{\frac{\lambda - \gamma_v}{D}} r$ , en supposant que  $\lambda - \gamma_v$  est positif (à vérifier *a posteriori*). Alors,

$$\frac{dX}{dr} = \sqrt{\frac{\lambda - \gamma_v}{D}} \frac{dX}{dx} \quad \text{et} \quad \frac{d^2 X}{dr^2} = \sqrt{\frac{\lambda - \gamma_v}{D}} \frac{d}{dx} \left( \sqrt{\frac{\lambda - \gamma_v}{D}} \frac{dX}{dx} \right) = \frac{\lambda - \gamma_v}{D} \frac{d^2 X}{dx^2}$$

Donc l'équation différentielle est équivalente à  $\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{dX}{dx} + xX = 0$ .

La solution de l'équation précédente est une combinaison linéaire des fonctions de Bessel du premier ordre : l'une dite du type 1,  $J_0(x)$ , l'autre dite du type 2,  $Y_0(x)$ . Cependant, la seconde possède une limite infinie en 0 et est donc écartée d'après des considérations physiques.

Pour terminer, notons qu'il est possible de définir un groupement  $\omega$  pour faire apparaître l'abscisse normalisée  $r/R$  à la place de la variable  $x$ .

En posant  $x = \omega \frac{r}{R}$ , on a alors par identification,  $\frac{\omega}{R} = \sqrt{\frac{\lambda - \gamma_v}{D}}$ .

$$^{21} \text{ La condition à la paroi s'écrit } \left. \frac{dX}{dr'} \right|_{R'} = -PeDa X(R') \quad \text{avec} \quad r' = r/R$$

$$\text{Or } X_n = a_n J_0(\omega_n r') \quad \text{et} \quad \frac{dJ_0(r)}{dr} = -J_1(r) \quad \text{donc} \quad \omega_n J_1(\omega_n) = PeDa J_0(\omega_n)$$

$$^{22} X_n' = \frac{X_n}{W_0} \quad \text{donc} \quad W_0 = \frac{X_n}{X_n'} = \frac{a_n}{a_n'}. \quad \text{Or, d'après la définition (69),}$$

$$W_0 = \int_{\vartheta_0} X_0 d\mathbf{r}' = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R X_0 r dr = \frac{2a_0}{R^2} \int_0^R J_0\left(\omega_0 \frac{r}{R}\right) r dr$$

Comme  $\int x J_0(x) dx = x J_1(x)$ , et en posant  $x = \omega_0 \frac{r}{R}$ , nous trouvons :

$$W_0 = \frac{2a_0}{\omega_0^2} \int_0^{\omega_0} J_0(x) x dx = \frac{2a_0 J_1(\omega_0)}{\omega_0} \quad \text{d'où} \quad a_n' = \frac{\omega_0}{2J_1(\omega_0)} \cdot \frac{a_n}{a_0}.$$

<sup>23</sup> D'après le développement en série des fonctions de Bessel, nous savons :

$$J_0(\omega) = 1 - \frac{\omega^2}{4} + \frac{\omega^4}{64} + o(\omega^4) \quad \text{et} \quad J_1(\omega) = \frac{\omega}{2} - \frac{\omega^3}{16} + \frac{\omega^5}{192} + o(\omega^5)$$

Alors, d'après (92),

$$PeDa = \frac{\omega J_1(\omega)}{J_0(\omega)} = \frac{\omega^2}{2} + \frac{\omega^4}{16} + \frac{5\omega^6}{384} + o(\omega^6)$$

Remarquons, du développement ci-dessus, que  $\omega^2 \approx 2PeDa$ . Dans le calcul suivant, nous utiliserons le développement à l'ordre 4 seulement.

Nous cherchons à exprimer  $\omega^2$  en fonction de  $PeDa$ . Pour cela, nous devons déterminer les racines du polynôme du second degré suivant :

$$\frac{X^2}{16} + \frac{X}{2} - PeDa + o(PeDa^2) = 0$$

Seule la racine positive nous intéresse car  $\omega^2$  est positif.

$$X_0 = 4 \left( -1 + \sqrt{1 + PeDa + o(PeDa^2)} \right) = 4 \left( \frac{PeDa}{2} - \frac{PeDa^2}{8} + o(PeDa^2) \right)$$

D'où, 
$$\omega_0^2 = 2PeDa - \frac{PeDa^2}{2} + o(PeDa^2)$$

<sup>24</sup> D'après les développements de Taylor en  $\beta_0$ , en notant  $h = \omega - \beta_0$ , et en rappelant que :

$$J_0(\beta_0) = 0,$$

$$J_2(x) = \frac{2}{x} J_1(x) - J_0(x) \quad \text{et donc} \quad \beta_0 \frac{J_2(\beta_0)}{J_1(\beta_0)} = 2$$

$$J_0'(x) = -J_1(x), \quad J_1'(x) = \frac{1}{2}(J_0(x) - J_2(x)),$$

$$J_0(\omega) = -hJ_1(\beta_0) + \frac{h^2}{4} J_2(\beta_0) + o(h^2) \quad \text{et} \quad J_1(\omega) = J_1(\beta_0) - \frac{h}{2} J_2(\beta_0) + o(h)$$

Donc 
$$\frac{\omega J_1(\omega)}{J_0(\omega)} = -\frac{\omega}{h} \left( 1 - \frac{h}{2} \frac{J_2(\beta_0)}{J_1(\beta_0)} + o(h) \right) \left( 1 + \frac{h}{4} \frac{J_2(\beta_0)}{J_1(\beta_0)} + o(h) \right)$$

$$\frac{\omega J_1(\omega)}{J_0(\omega)} = -\left( 1 + \frac{\beta_0}{h} \right) \left( 1 - \frac{h}{2\beta_0} + o(h) \right) = -\frac{\beta_0}{h} - \frac{1}{2} + o(1)$$

Donc 
$$h = \frac{-\beta_0}{PeDa + \frac{1}{2} + o(1)} \quad \text{ou} \quad \omega = \beta_0 \left( 1 - \frac{1}{PeDa} \frac{1}{1 + \frac{1}{2PeDa} + o\left(\frac{1}{PeDa}\right)} \right)$$



$$\omega = \beta_0 \left( 1 - \frac{1}{PeDa} + \frac{1}{2PeDa^2} + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) \right)$$

Alors, 
$$\omega_0^2 = \beta_0^2 \left( 1 - \frac{2}{PeDa} + \frac{2}{PeDa^2} + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) \right)$$

$$^{25} \mathbf{v}^* \cdot \mathbf{e}_z = 4\nu a_0^2 \int_0^1 (1-r'^2) J_0^2(\omega_0 r') r' dr' \quad \text{avec} \quad r' = \frac{r}{R}$$

Or 
$$\int_0^1 2a_0^2 J_0^2(\beta_0 r') r' dr' = 1$$
 (orthonormalité),

Et 
$$\int_0^1 J_0^2(\omega_0 r') r'^3 dr' = \frac{(\omega_0^2 + PeDa)^2 + PeDa^2(\omega_0^2 - 3)}{6\omega_0^4} J_0^2(\omega_0)$$
 (Sankarasubramanian and Gill).

De plus 
$$a_0^2 = J_0^{-2}(\omega_0) \left( 1 + \frac{PeDa^2}{\omega_0^2} \right)^{-1}$$
 (cf. (94))

Donc, en développant, 
$$\frac{v^*}{\nu} = 2 \left( 1 - 2 \frac{\omega_0^4 + 2\omega_0^2 PeDa + PeDa^2 + \omega_0^2 PeDa^2 - 3PeDa^2}{6\omega_0^2(\omega_0^2 + PeDa^2)} \right)$$

Soit, 
$$\frac{v^*}{\nu} = 2 \left( 1 - \frac{1}{3} - \frac{2\omega_0^2 PeDa - 2PeDa^2}{3\omega_0^2(\omega_0^2 + PeDa^2)} \right)$$

Ou encore, 
$$\frac{v^*}{\nu} = \frac{4}{3} \left( 1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2} \frac{1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2}}{1 + \frac{PeDa^2}{\omega_0^2}} \right)$$

<sup>26</sup> A partir du développement limité<sup>23</sup> de  $PeDa$  en 0, nous savons que :

$$\frac{PeDa}{\omega_0^2} = \frac{1}{2} + \frac{\omega_0^2}{16} + \frac{5\omega_0^4}{384} + o(\omega_0^4) \quad \text{et} \quad \frac{PeDa^2}{\omega_0^2} = \frac{\omega_0^2}{4} + \frac{\omega_0^4}{16} + o(\omega_0^4)$$

$$\frac{1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2}}{1 + \frac{PeDa^2}{\omega_0^2}} = \frac{1}{2} - \frac{3\omega_0^2}{16} + \frac{\omega_0^4}{384} + o(\omega_0^4) \quad \text{et} \quad \frac{PeDa}{\omega_0^2} \frac{1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2}}{1 + \frac{PeDa^2}{\omega_0^2}} = \frac{1}{4} - \frac{\omega_0^2}{16} - \frac{\omega_0^4}{256} + o(\omega_0^4)$$

Donc, d'après l'expression de  $\omega_0^2$ , 
$$\frac{v^*}{\nu} = 1 + \frac{PeDa}{6} - \frac{PeDa^2}{48} + o(PeDa^2)$$

Pour le développement en l'infini, nous récrivons tout d'abord la vitesse sous la forme :

$$\frac{v^*}{v} = \frac{4}{3} \left( 1 + \frac{1}{\omega_0^2} \frac{-\frac{1}{PeDa} + \frac{1}{\omega_0^2}}{\frac{1}{PeDa^2} + \frac{1}{\omega_0^2}} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega_0^2} &= \frac{1}{\beta_0^2(0)} \left( 1 + \frac{2}{PeDa} + \frac{2}{PeDa^2} + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) \right) \\ \left( \frac{1}{PeDa^2} + \frac{1}{\omega_0^2} \right)^{-1} &= \beta_0^2(0) \left( 1 - \frac{2}{PeDa} + \frac{2 - \beta_0^2(0)}{PeDa^2} \right) + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) \\ -\frac{1}{PeDa} + \frac{1}{\omega_0^2} &= \frac{1}{\beta_0^2(0)} \left( 1 + \frac{2 - \beta_0^2(0)}{PeDa} + \frac{2}{PeDa^2} \right) + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) \\ -\frac{1}{PeDa} + \frac{1}{\omega_0^2} &= 1 - \frac{\beta_0^2(0)}{PeDa} + \frac{\beta_0^2(0)}{PeDa^2} + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) \end{aligned}$$

$$\text{Alors } \frac{v^*}{v} = \frac{4}{3} \left( 1 + \frac{1}{\beta_0^2(0)} - \frac{1}{PeDa} \left( 1 - \frac{2}{\beta_0^2(0)} \right) - \frac{1}{PeDa^2} \left( 1 - \frac{2}{\beta_0^2(0)} \right) + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) \right)$$

Nous retenons cependant le développement au premier ordre qui approxime mieux la courbe aux  $PeDa$  plus faibles ( $\sim 10$ ).

<sup>27</sup> La partie convective du coefficient de dispersion est définie comme :

$$\mathbf{D}_c^* = \sum_{n=1}^{\infty} (\lambda_n - \lambda_0) \mathbf{C}_n^2$$

$$\text{Or } \lambda_n = D \left( \frac{\omega_n}{R} \right)^2 + \gamma_v \quad \text{et} \quad \mathbf{C}_n = (\lambda_n - \lambda_0)^{-1} \langle \mathbf{v}_R X_0, X_n \rangle$$

$$\text{Donc, avec } r' = \frac{r}{R}, \quad D_c^* = \frac{R^2}{D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\omega_n^2 - \omega_0^2} \cdot \left( 2a_n a_0 v \int_0^1 (2(1-r'^2)) J_0(\omega_0 r') J_n(\omega_n r') r' dr' \right)^2$$

En raison de l'orthogonalité de la base des vecteurs propres,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_0^1 2a_n a_0 v J_0(\omega_0 r') J_n(\omega_n r') r' dr' = 0$$

$$\text{donc, } D_c^* = \frac{v^2 R^2}{D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{16 \cdot (a_n a_0)^2}{\omega_n^2 - \omega_0^2} \cdot \left( \int_0^1 J_0(\omega_0 r') J_n(\omega_n r') r'^3 dr' \right)^2 \quad \text{avec} \quad a_n^2 = J_0^{-2}(\omega_n) \left( 1 + \frac{PeDa^2}{\omega_n^2} \right)^{-1}$$

$$28 \quad \eta = \frac{\|\mu_0(r,t) - A_0 X_0(r) \exp(-\lambda_0 t)\|}{\|\mu_0(r,t)\|} = \frac{\left\| \sum_{n=1}^{\infty} A_n X_n(r) \exp(-\lambda_n t) \right\|}{\left\| \sum_{n=0}^{\infty} A_n X_n(r) \exp(-\lambda_n t) \right\|}$$

Or  $\left\| \sum_{n=1}^{\infty} A_n X_n(r) \exp(-\lambda_n t) \right\| = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \exp(-\lambda_n t))^2 \langle X_n(r), X_n(r) \rangle$  d'après la linéarité du produit scalaire.

De plus  $\langle X_n(r), X_n(r) \rangle = 1$  d'après l'orthonormalisation. Donc

$$\eta = \frac{\|\mu_0(r,t) - A_0 X_0(r) \exp(-\lambda_0 t)\|}{\|\mu_0(r,t)\|} = 1 - \frac{(A_0 \exp(-\lambda_0 t))^2}{\sum_{n=0}^{\infty} (A_n \exp(-\lambda_n t))^2}$$

$$29 \quad W_n = \int_{\vartheta_0} X_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \text{ donc, d'après une démarche similaire à la note 22, } W_n = \frac{2a_n J_1(\omega_n)}{\omega_n}$$

D'après la définition (94) de  $a_n$ ,

$$W_n = \frac{J_1(\omega_n)}{\omega_n J_0(\omega_n)} \frac{2}{\sqrt{1 + \frac{PeDa^2}{\omega_n^2}}}$$

En injectant la condition (92) reliant  $\omega$  à  $PeDa$ ,

$$W_n = \frac{PeDa}{\omega_n^2} \frac{2}{\sqrt{1 + \frac{PeDa^2}{\omega_n^2}}} = \frac{2}{\omega_n \sqrt{1 + \frac{\omega_n^2}{PeDa^2}}}$$

$$30 \quad \text{L'équation (115) s'écrit plus communément : } \frac{d^2 X}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dX}{dr} + \frac{\lambda - \gamma_v}{D} X = 0$$

Posons alors  $x = \frac{r}{R} \omega X$  avec  $\omega = R \sqrt{\frac{\lambda - \gamma_v}{D}}$  (soit  $\lambda = D \left(\frac{\omega}{R}\right)^2 + \gamma_v \geq 0$ ).

Alors,

$$\frac{\lambda - \gamma_v}{D} X = \frac{\omega}{R} \cdot \frac{\omega}{R} X = \frac{\omega}{R} \cdot \frac{x}{r}$$

D'autre part,

$$\frac{dx}{dr} = \frac{\omega}{R} X + \frac{r}{R} \omega \frac{dX}{dr} \text{ et donc } \frac{d^2 x}{dr^2} = 2 \frac{\omega}{R} \frac{dX}{dr} + \frac{r}{R} \omega \frac{d^2 X}{dr^2}$$

Par conséquent,

$$\frac{d^2 X}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dX}{dr} = \frac{R}{r\omega} \frac{d^2 x}{dr^2}$$

Ainsi, l'équation différentielle devient :

$$\frac{R}{r\omega} \frac{d^2 x}{dr^2} + \frac{\omega}{R} \cdot \frac{x}{r} = 0 \text{ soit } \frac{d^2 x}{dr^2} + \left(\frac{\omega}{R}\right)^2 x = 0$$

La solution est une combinaison linéaire de sinus et cosinus de pulsation  $\frac{\omega}{R}$ .

Aussi, en divisant par  $r' = \frac{r}{R}$  (le groupement  $\omega$  sans dimension est intégré dans les préfacteurs) :

$$X(r') = a \frac{\sin(\omega r')}{r'} + b \frac{\cos(\omega r')}{r'}$$

En 0,  $\sin(\omega r') \approx r'$ . Donc  $\frac{\sin(\omega r')}{r'}$  possède une limite finie, contrairement à  $\frac{\cos(\omega r')}{r'}$ .

La solution physiquement acceptable est donc :  $X(r') = a \frac{\sin(\omega r')}{r'}$

<sup>31</sup> La condition à la paroi  $\left. \frac{dX}{dr'} \right|_{R'} = -PeDa X(R')$  devient

$$\frac{\omega}{R'} \cos(\omega R') - \frac{\sin(\omega R')}{R'^2} = -PeDa \frac{\sin(\omega R')}{R'}$$

Comme  $R' = 1$  (la longueur caractéristique choisie est le rayon de la sphère),  $1 - \frac{\omega}{\tan \omega} = PeDa$

<sup>32</sup> D'après la définition (69),  $W_0 = \int_{q_0} X_0 d\mathbf{r}' = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R X_0 4\pi r'^2 dr' = 3a_0 \int_0^1 \sin(\omega_0 r') r' dr'$  avec  $r' = \frac{r}{R}$

Par intégration par partie,  $W_0 = 3a_0 \left( \left[ -r' \frac{\cos(\omega_0 r')}{\omega_0} \right]_0^1 + \frac{1}{\omega_0} \int_0^1 \cos(\omega_0 r') dr' \right)$

$$W_0 = \frac{3a_0}{\omega_0} \left( -\cos \omega_0 + \frac{\sin \omega_0}{\omega_0} \right)$$

Comme par définition  $X'_n = \frac{X_n}{W_0}$ ,  $X'_0 = \frac{\omega_0^2}{3(\sin \omega_0 - \omega_0 \cos \omega_0)} \frac{\sin(\omega_0 r')}{r'}$

<sup>33</sup> Nous savons qu'à l'origine,  $\tan \omega = \omega + \frac{1}{3}\omega^3 + \frac{2}{15}\omega^5 + o(\omega^5)$

Donc  $PeDa = 1 - \frac{\omega}{\tan \omega} = \frac{1}{3}\omega^2 + \frac{1}{45}\omega^4 + o(\omega^4)$

Par conséquent  $PeDa$  est équivalent au coefficient réactif apparent adimensionné  $\omega^2$  en 0. Pour gagner un ordre de précision, nous devons résoudre l'équation :

$$\frac{\omega^4}{45} + \frac{\omega^2}{3} - PeDa + o(PeDa^2) = 0$$

La solution positive est :

$$\omega_0^2 = 3PeDa - \frac{3}{5}PeDa^2 + o(PeDa^2)$$

En raison de la périodicité, la fonction tangente admet le même développement limité en  $\pi$ .

Donc  $PeDa = 1 - \frac{\omega}{\tan \omega} = 1 - \frac{\pi + h}{h + \frac{1}{3}h^3 + o(h^3)}$  avec  $h = \omega - \pi$

Soit  $PeDa = \pi \left( \frac{-1}{h} + \frac{h}{3} + o(h) \right)$

Nous cherchons  $h$  en fonction de  $PeDa$ . Or, comme  $PeDa \approx \frac{1}{h}$  en  $\pi$ ,

$$\frac{\pi}{3}h^2 - PeDah - \pi + o\left(\frac{1}{PeDa^2}\right) = 0$$

La solution négative (car  $\omega$  est inférieur à  $\pi$ ) est :

$$h = \frac{-\pi}{PeDa} + \frac{\pi^3}{3PeDa^3} + o\left(\frac{1}{PeDa^3}\right) \quad \text{soit} \quad \omega = \pi \left( 1 - \frac{1}{PeDa} + \frac{\pi^2}{3PeDa^3} + o\left(\frac{1}{PeDa^3}\right) \right)$$

Par conséquent, 
$$\omega_0^2 = \pi^2 \left( 1 - \frac{2}{PeDa} + \frac{1}{PeDa^2} + \frac{2\pi^2}{3PeDa^3} + o\left(\frac{1}{PeDa^3}\right) \right)$$

<sup>34</sup> La réaction apparente est plus importante dans le capillaire que dans le pore sphérique, si

$$\frac{\gamma_p^*}{\gamma_c^*} = \frac{\gamma'_p \sigma_p}{\gamma'_c \sigma_c} = \frac{3 R_c}{2 R_p} \frac{\gamma'_p}{\gamma'_c} \leq 1$$

Pour une cinétique limitée par les réactions de surface ( $PeDa \ll 1$ ), l'efficacité vaut 1. Donc,

$$\frac{\gamma_p^*}{\gamma_c^*} \leq 1 \Leftrightarrow \frac{3}{2} \leq \frac{R_p}{R_c}$$

Pour une cinétique limitée par le transfert de masse,  $\gamma'_p = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{D}{\kappa R_p}$  et  $\gamma'_c = \frac{\beta_0^2}{2} \cdot \frac{D}{\kappa R_c}$ . Donc,

$$\frac{\gamma_p^*}{\gamma_c^*} \leq 1 \Leftrightarrow \frac{\pi^2}{\beta_0^2} \leq \left( \frac{R_p}{R_c} \right)^2 \quad \text{ou encore} \quad \frac{\gamma_p^*}{\gamma_c^*} \leq 1 \Leftrightarrow \frac{\pi}{\beta_0} \leq \frac{R_p}{R_c} \quad \text{car } AR > 0$$

<sup>35</sup> Pour un même déséquilibre chimique moyen, la vitesse de précipitation/dissolution est plus importante dans le cylindre que dans la sphère si son efficacité de réaction est supérieure (cf. (108)).

Pour un transport limitant, cette condition devient  $\frac{\gamma'_c}{\gamma'_p} = \frac{\beta_0^2}{2} \cdot \frac{3}{\pi^2} \cdot \frac{R_{sph}}{R_{cyl}} \geq 1$

et donc  $AR \geq \frac{2\pi^2}{3\beta_0^2} \approx 1,14$

<sup>36</sup>  $\delta_{div} = v_{\max} \cdot \delta t + \sqrt{6D} \cdot \delta t$  devient en posant  $u = \sqrt{\delta t}$ ,  $u^2 + \frac{\sqrt{6D}}{v_{\max}} u - \frac{\delta_{div}}{v_{\max}} = 0$

Soit, en posant  $\delta t_d = \frac{\delta_{div}^2}{6D}$  et  $\delta t_c = \frac{\delta_{div}}{v_{\max}}$ ,  $u^2 + \frac{\delta t_c}{\sqrt{\delta t_d}} u - \delta t_c = 0$ , dont la solution positive est :

$$u = \frac{\delta t_c}{2\sqrt{\delta t_d}} \left( \sqrt{1 + 4 \frac{\delta t_d}{\delta t_c}} - 1 \right)$$

Par conséquent,  $\delta t = \frac{\delta t_c^2}{4\delta t_d} \left( 1 + 1 + 4 \frac{\delta t_d}{\delta t_c} - 2 \sqrt{1 + 4 \frac{\delta t_d}{\delta t_c}} \right)$  soit  $\delta t = \frac{\delta t_c^2}{2\delta t_d} \left( 1 + 2 \frac{\delta t_d}{\delta t_c} - \sqrt{1 + 4 \frac{\delta t_d}{\delta t_c}} \right)$

$$^{37} N_r^i \approx \Phi_r^i \cdot \delta t = \frac{\kappa}{\delta} n_{0\delta}^i \cdot \frac{\delta^2}{6D} = \frac{PeDa}{6} \cdot \frac{\delta}{l} \cdot n_{0\delta}^i$$

<sup>38</sup> Nous rappelons la définition de la distance  $d$  d'un point  $M$  à une droite du type  $z(y) = ay + b$ . Soient  $\mathbf{n}$  un de ses vecteurs perpendiculaires,  $\mathbf{t}$  un de ses vecteurs directeurs (ou tangentiels) et  $X$  un point de cette droite. Nous avons alors :

$$d = \frac{|\mathbf{MX} \cdot \mathbf{n}|}{\|\mathbf{n}\|} \quad \text{avec} \quad \mathbf{n} = \begin{pmatrix} a \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{car} \quad \mathbf{t} = \begin{pmatrix} 1 \\ a \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{t} = 0$$

Or  $\|\mathbf{n}\| = \sqrt{1 + a^2}$  et  $|\mathbf{MX} \cdot \mathbf{n}| = a(y - y_M) - (z(y) - z_M) = z_M - ay_M - b = z_M - z(y_M)$ .

D'autre part, les équations des droites (normalisées par  $R$ ) passant par les côté 1, 2 et 3 respectivement sont :

$$z'_1 = -1 \quad z'_2 = -\sqrt{3}y' + 2 \quad z'_3 = \sqrt{3}y' + 2$$

Donc, finalement, la distance au point  $(y', z')$  est 
$$h'_i = \frac{z' - (a_i y' + b_i)}{\sqrt{1 + a_i^2}}$$

<sup>39</sup> Étant donné que les axes sont perpendiculaires ou tangentiels au côté 1, la première réflexion est évidente. Pour une réflexion contre le côté 2, nous avons vu (cf. note précédente) que les perpendiculaires à ce côté possèdent un coefficient directeur égal à  $1/\sqrt{3}$ . Puisque la particule réfléchiée  $(y'_R, z'_R)$  est sur la perpendiculaire passant par la particule  $(y', z')$ , nous avons :

$$\frac{z' - z'_R}{y' - y'_R} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

D'autre part, la longueur entre ces points vaut deux fois la distance à la paroi (réflexion miroir) donc

$$\sqrt{(z' - z'_R)^2 + (y' - y'_R)^2} = 2|h_2|$$

En combinant ces deux équations, nous obtenons :  $(y' - y'_R)^2 \left( 1 + \frac{1}{3} \right) = 4h_2^2$

D'où, comme  $y'_R < y'$  puisque c'est le demi-plan inférieur gauche qui englobe le triangle,

$$\begin{cases} y'_R = y' - \sqrt{3}|h'_2| \\ z'_R = z' - |h'_2| \end{cases}$$

Nous procéderions de même pour le côté 3.

<sup>40</sup> Le grand et petit axe de l'ellipse distante d'environ  $\delta$  de la paroi est  $a\delta$  et  $b\delta$  respectivement. Donc, une particule est en dehors de cette ellipse, et donc dans la couche limite si,

$$\frac{y^2}{(a-\delta)^2} + \frac{z^2}{(b-\delta)^2} \geq 1 \quad \text{soit, après normalisation,} \quad \left( \frac{1-\frac{\delta}{b}}{\frac{1-\frac{\delta}{a}}{\tau}} \right)^2 y'^2 + z'^2 \geq \left(1 - \frac{\delta}{b}\right)^2$$

De manière équivalente, cela revient à dire que  $h' = 1 - \sqrt{\tau^2 y'^2 + z'^2} \leq \frac{\delta}{b}$

<sup>41</sup> Généralement, l'équation polaire de l'ellipse est donnée en fonction de l'excentricité  $e$ .

$$r^2 = \frac{b^2}{1 - e^2 \cos^2 \theta} \quad \text{avec} \quad e = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}$$

Ce qui donne, en fonction du rapport  $\tau = \frac{b}{a}$  et du rayon équivalent  $R = ab$ ,

$$r^2(\theta) = \frac{R^2}{(1 - \cos^2 \theta) \cdot \tau^{-1} + \cos^2 \theta \cdot \tau}$$

L'aire de la portion d'ellipse de rayon équivalent  $R_j$  est donc égale à :  $I_{i,j} = \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \int_0^{r_j(\theta)} r dr d\theta$

$$\text{Soit, en intégrant sur } r, \quad I_{i,j} = \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \frac{r_j(\theta)^2}{2} d\theta = \frac{R_j^2}{2} \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \frac{d\theta}{(1 - \cos^2 \theta) \cdot \tau^{-1} + \cos^2 \theta \cdot \tau}$$

$$\text{Pour un angle } \theta \text{ compris entre } 0 \text{ et } \pi/2, \quad I_{i,j} = \frac{R_j^2}{2} \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \frac{d\theta}{\tau \cdot \cos^2 \theta \cdot (1 + \tau^{-2} \tan^2 \theta)}$$

$$\text{En posant, } u = \tan \theta / \tau, \text{ soit } \frac{du}{d\theta} = \frac{1}{\tau \cos^2 \theta}, \quad I_{i,j} = \frac{R_j^2}{2} \int_{\tan \theta_i / \tau}^{\tan \theta_{i+1} / \tau} \frac{du}{(1 + u^2)}$$

La primitive de cette fonction étant "arctan", nous avons finalement :

$$I_{ij} = \frac{R_j^2}{2} \cdot \left[ \arctan\left(\frac{\tan \theta_{i+1}}{\tau}\right) - \arctan\left(\frac{\tan \theta_i}{\tau}\right) \right]$$

$$\text{Le point } M \text{ d'impact doit vérifier : } \begin{cases} (\tau y'_M)^2 + z'_M{}^2 = 1 \\ \frac{z'_M - z'_I}{y'_M - y'_I} = \frac{z'_F - z'_I}{y'_F - y'_I} \end{cases}$$

$$\text{Donc } z'_M = g \cdot (y'_M - y'_I) + z'_I \text{ avec } g = \frac{z'_F - z'_I}{y'_F - y'_I} \text{ et } \tau^2 y'_M{}^2 + g^2 (y'_M - y'_I)^2 + 2gz'_I (y'_M - y'_I) + z'_I{}^2 = 1$$

Soit encore,  $y'_M{}^2 + 2py'_M + q = 0$  avec les groupements  $p$  et  $q$  de l'équation (141). D'où le résultat.

<sup>43</sup> La concentration étant uniforme, elle doit être égale en tout point à la concentration moyenne égale à  $N_{tot} / (\pi R^2)$

Soit, maintenant,  $N'(r)$  le nombre de particules dont le rayon est inférieur à  $r$ , normalisé par le nombre total de particules  $N_{tot}$ . En intégrant la concentration, nous avons :

$$N'(r) = (r/R)^2$$

$N'$  est compris entre 0 et 1. Pour que  $N'$  ait une densité de probabilité uniforme en fonction du rayon, il suffit que le rayon normalisé varie selon la racine de  $F_{uni}$ .

<sup>44</sup> Comme le côté 2 a pour équation  $z'_2 = -\sqrt{3}y' + 2$  et que l'aire adimensionnée totale du triangle vaut  $3\sqrt{3}$ , le nombre  $N'(y')$  de particules comprises entre 0 et  $y'$  est :

$$N'(y') = \frac{2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{y'}{2} (z'(0) + z'(y') + 2) = -y' \cdot \left( \frac{1}{3} y' - \frac{2}{\sqrt{3}} \right)$$

D'où l'équation  $y'^2 - 2\sqrt{3}y' + 3N'(y') = 0$  dont la solution variant entre 0 et  $\sqrt{3}$  est

$$y' = \sqrt{3} \cdot \left( 1 - \sqrt{1 - N'(y')} \right)$$

Connaissant la répartition des particules selon  $y'$ , il suffit maintenant de leur donner une ordonnée  $z'$  aléatoire comprise entre les valeurs autorisées  $a_{\min}$  et  $a_{\max}$  :

$$z' = (a_{\max} - a_{\min}) F_{uni} + a_{\min} \quad \text{avec} \quad a_{\min} = -1 \quad \text{et} \quad a_{\max} = -\sqrt{3}y' + 2$$

<sup>45</sup> Comme pour les autres géométries, nous définissons  $N'(\theta)$  le nombre de particules dont l'angle appartient à la gamme  $[0 ; \theta]$ , normalisé par le nombre de particules qu'il y aurait dans un quart d'ellipse si la concentration était uniforme. D'après la note 41,

$$N'(\theta) = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\tan \theta}{\tau}\right) \quad \text{d'où} \quad \theta = \arctan\left(\tau \cdot \tan\left(\frac{\pi}{2} F_{uni}\right)\right)$$

En regardant, non plus la distribution selon l'angle mais celle selon le rayon équivalent  $r$ ,

$$N'(r) = \left(\frac{r}{R}\right)^2 = r'^2 \quad \text{d'où} \quad r' = \sqrt{F_{uni}}$$

Puis nous obtenons les valeurs cartésiennes en résolvant le système :

$$r'^2 = (\tau y')^2 + z'^2 \quad \text{et} \quad \frac{z'}{y'} = \tan \theta$$



## Détails des calculs de la seconde partie

<sup>1</sup> L'équation (155), non adimensionnée et intégrée, s'écrit :  $\Gamma C'_{ij} V'_{ij} + \Phi_{ij}^{tot} - \gamma_{ij}^* C'_{ij} V'_{ij} = 0$

en notant  $\Phi^{tot}$  le flux net entrant,  $V$  le volume du composant et  $C'_{ij}$  sa concentration moyenne adimensionnée définie par :

$$C'_{ij} = \frac{1}{V'_{ij}} \int c' dV' = \frac{1}{L'_{ij}} \int_{L'_{ij}} \bar{c}' dz'$$

En sommant l'équation précédente sur tout le réseau, nous obtenons, puisque  $\Gamma$  est constant :

$$-\Gamma \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} C'_{ij} V'_{ij} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \Phi_{ij} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \gamma_{ij}^* C'_{ij} V'_{ij} = 0$$

D'après la conservation des flux de transport (à une interface, ce qui rentre dans un composant est égal à ce qui sort de l'autre), pour un milieu totalement périodique,  $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \Phi_{ij} = 0$ .

Alors, en notant  $\langle \gamma \rangle_q$  la moyenne sur le réseau, pondérée par les quantités de soluté,

$$\Gamma = \langle \gamma^* \rangle_q$$

<sup>2</sup> Sachant que  $Pe^*$  est un nombre relatif (son signe indique le sens de l'écoulement), deux cas sont à considérer.

Si  $Pe^* > 0$ ,  $r_1 = \frac{Pe^*}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4PeDa'}{Pe^{*2}}} \right)$ . Or si  $PeDa'$  est positif, la racine est supérieure ou égale à 1

et donc  $r_1 \leq 0$ . Quant à  $r_2$ , son caractère positif se vérifie trivialement.

Si  $Pe^* < 0$ ,  $r_2 = \frac{|Pe^*|}{2} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4PeDa'}{Pe^{*2}}} \right)$ . Pour les raisons précédentes,  $r_2 \geq 0$ . Par ailleurs  $r_1 \leq 0$ .

<sup>3</sup> Les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  sont solutions du système :

$$C'_i = \bar{c}'(0) = \alpha + \beta \exp(-r_2) \quad \text{et} \quad \bar{c}'_{int} = \bar{c}'(L') = \alpha \exp(r_1) + \beta$$

Alors, par substitution,  $\alpha = C'_i - \beta \exp(-r_2)$  d'où, en remarquant que  $r_1 - r_2 = -\sqrt{\Delta}$ ,

$$\bar{c}'_{int} = C'_i \exp(r_1) - \beta \exp(-\sqrt{\Delta}) + \beta$$

Donc

$$\beta = \frac{C'_i \cdot \exp(r_1) - \bar{c}'_{int}}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$$

Par conséquent, 
$$\alpha = \frac{C'_i \cdot \exp(-\sqrt{\Delta}) - C'_i}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} + \frac{-C'_i \cdot \exp(-\sqrt{\Delta}) + c'_{\text{int}} \exp(-r_2)}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$$

D'où 
$$\alpha = \frac{c'_{\text{int}} \exp(-r_2) - C'_i}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$$

<sup>4</sup> Nous rappelons l'égalité que doit vérifier  $c'_{\text{int}}$  :

$$\left( -\frac{d\bar{c}'_{ij}}{dx'_{ij}} \Big|_{\text{int}} + Pe_{ij}^* \cdot \bar{c}'_{\text{int}} \right) \cdot \frac{D_{ij}^* S_{ij}}{L_{ij}} = -\left( -\frac{d\bar{c}'_{ij}}{dx'_{ij}} \Big|_{\text{int}} + Pe_{ij}^* \cdot \bar{c}'_{\text{int}} \right) \cdot \frac{D_{ij}^* S_{ij}}{L_{ij}}$$

La partie dimensionnelle sera regroupée au sein du facteur  $F$  :  $F = \frac{D^* S}{L}$

L'expression du flux à l'interface est donc :  $\Phi_{\text{int}} = \left( -\frac{d\bar{c}'}{dx'} \Big|_{\text{int}} + Pe^* \cdot \bar{c}'_{\text{int}} \right) \cdot F$

Traisons, tout d'abord, du cas  $\Delta > 0$ .

La dérivée de la concentration, évaluée à l'interface donne :

$$\frac{dc'}{dx'} \Big|_{\text{int}} = r_1 \cdot \alpha \cdot \exp(r_1) + r_2 \cdot \beta$$

où  $r_{1/2} = \frac{1}{2}(Pe^* \pm \sqrt{\Delta})$ ,  $\alpha = \frac{c'_{\text{int}} \exp(-r_2) - C'_i}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$  et  $\beta = \frac{C'_i \exp(r_1) - c'_{\text{int}}}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$

Alors en développant l'expression du flux :

$$\Phi_{\text{int}} = (-r_1 \cdot (c'_{\text{int}} \exp(-\sqrt{\Delta}) - C'_i \exp(r_1)) - r_2 \cdot (C'_i \exp(r_1) - c'_{\text{int}}) - Pe^* (1 - \exp(-\sqrt{\Delta})) \cdot \bar{c}'_{\text{int}}) \cdot \frac{F}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$$

$$\Phi_{\text{int}} = [\exp(r_1)(r_1 - r_2) \cdot C'_i - ((r_1 - Pe^*) \exp(-\sqrt{\Delta}) - r_2 + Pe^*) \cdot \bar{c}'_{\text{int}}] \cdot \frac{F}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$$

En gardant en tête que  $r_1 + r_2 = Pe^*$ ,  $-r_1 r_2 = Pe Da^*$  et que  $r_1 - r_2 = -\sqrt{\Delta}$ , nous posons

$$A = \frac{-\sqrt{\Delta} \exp(r_1)}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \cdot F \quad \text{et} \quad B = \frac{(r_1 - r_2 \exp(-\sqrt{\Delta}))}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \cdot F$$

L'égalité des flux s'écrit alors :

$$A_{ij} \cdot C'_i - B_{ij} \cdot c'_{\text{int}} = -A_{ij} \cdot C'_i + B_{ij} \cdot c'_{\text{int}}$$

$$\bar{c}'_{\text{int}} = \frac{A_{ij} \cdot C'_i + A_{ij} \cdot C'_i}{B_{ij} + B_{ij}}$$

Si  $\Delta$  est négatif, le flux en l'abscisse  $x'$  est  $\Phi(x') = \alpha F \cdot \Psi(x') + \beta F \cdot \Psi(x' - 1)$

$$\text{avec } \Psi(z') = \left[ \frac{Pe^*}{2} \cos(\omega x') + \omega \sin(\omega x') \right] \cdot \exp\left(\frac{Pe^*}{2} z'\right)$$

$$\Phi_{\text{int}} = \alpha F \cdot \Psi(1) + \beta F \cdot \Psi(0) \quad \text{et} \quad \Phi_{\text{int}} = A \cdot C' - B \cdot \bar{c}'_{\text{int}}$$

D'où

$$A = \frac{F}{\sin^2 \omega} \left( \left[ \frac{Pe^*}{2} \cos \omega + \omega \sin \omega \right] \exp\left(\frac{Pe^*}{2}\right) - \frac{Pe^*}{2} \cos \omega \exp\left(\frac{Pe^*}{2}\right) \right)$$

$$B = -\frac{F}{\sin^2 \omega} \left( -\cos \omega \left[ \frac{Pe^*}{2} \cos \omega + \omega \sin \omega \right] + \frac{Pe^*}{2} \right) = -F \cdot \left( \frac{Pe^*}{2} - \frac{\omega \cos \omega}{\sin \omega} \right)$$

<sup>5</sup> Pour  $\Delta$  positif, la dérivée en 0 s'écrit :  $\left. \frac{dc'}{dx'} \right|_0 = r_1 \cdot \alpha + r_2 \cdot \beta \exp(-r_2)$

Donc à l'aide du groupement  $F$ , le flux devient :

$$\Phi = \left( r_1 (c'_{\text{int}} \exp(-r_2) - C') + r_2 (C' \cdot \exp(-\sqrt{\Delta}) - c'_{\text{int}} \exp(-r_2)) - Pe^* \cdot (\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1) \cdot C' \right) \cdot \frac{F}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1}$$

En posant :

$$\bar{A} = \frac{-\sqrt{\Delta} \exp(-r_2)}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \cdot F \quad \text{et} \quad \bar{B}_i = \frac{(r_2 - r_1 \exp(-\sqrt{\Delta}))}{\exp(-\sqrt{\Delta}) - 1} \cdot F$$

$$\Phi_{ij} = \bar{A}_{ij} \cdot c'_{\text{int}} + \bar{B}_{ij} \cdot C'_i$$

D'où

$$\Phi_{ij} = \left( \frac{\bar{B}_{ij}}{B_{ij} + B_{Ij}} + \frac{\bar{A}_{ij} \cdot A_{ij}}{B_{ij} + B_{Ij}} \right) \cdot C'_i + \frac{\bar{A}_{ij} \cdot A_{Ij}}{B_{ij} + B_{Ij}} \cdot C'_I$$

Comme  $r_1 + r_2 = Pe^*$  et que  $r_1 - r_2 = -\sqrt{\Delta}$ , nous avons aussi

$$\bar{A} = A \cdot \exp(-Pe^*) \quad \text{et} \quad \bar{B} = -B - Pe^* \cdot F$$

Pour  $\Delta$  négatif,  $\Phi_{\text{pore}} = -\Phi(0) = -\alpha F \cdot \Psi(0) - \beta F \cdot \Psi(-1)$ . Or  $\Phi_{\text{pore}} = \bar{B} \cdot C' + \bar{A} \cdot \bar{c}'_{\text{int}}$

Donc

$$\bar{A} = \frac{F}{\sin^2 \omega} \left( \frac{Pe^*}{2} \cos \omega \exp\left(\frac{-Pe^*}{2}\right) - \left[ \frac{Pe^*}{2} \cos \omega - \omega \sin \omega \right] \cdot \exp\left(\frac{-Pe^*}{2}\right) \right)$$

$$\bar{B} = \frac{F}{\sin^2 \omega} \left( -\frac{Pe^*}{2} + \cos \omega \left[ \frac{Pe^*}{2} \cos \omega - \omega \sin \omega \right] \right) = F \cdot \left( -\frac{Pe^*}{2} - \frac{\omega \cos \omega}{\sin \omega} \right)$$

D'où

$$\bar{A} = \frac{\omega}{\sin \omega} \exp\left(\frac{-Pe^*}{2}\right) \cdot F \quad \text{et} \quad \bar{B} = \left( -\frac{Pe^*}{2} - \frac{\omega \cos \omega}{\sin \omega} \right) \cdot F$$

<sup>6</sup> La somme des flux entrants est égale à la quantité de matière accumulée par unité de temps minorée des disparitions dues aux réactions. Donc,

$$-(\Phi_{pore} + \Phi_{int}) = (-\Gamma + \gamma^*) \cdot C'V$$

Soit, à l'aide des expressions (158) et (169),  $\Phi_{pore} + \Phi_{int} = -PeDa' \cdot F \cdot C'$  donc  $C' = -\frac{\Phi_{pore} + \Phi_{int}}{F \cdot PeDa'}$

$$\text{Or } \Phi_{pore} = \bar{A} \cdot c'_{int} + \bar{B} \cdot C' \quad \text{et} \quad \Phi_{int} = A \cdot C' - B \cdot c'_{int}$$

$$\text{donc } a = -\frac{\bar{A} - B}{F \cdot PeDa'} \quad \text{et} \quad b = -\frac{A + \bar{B}}{F \cdot PeDa'}$$

<sup>7</sup> Une simple intégration nous fournit l'expression de la concentration moyenne.

$$\text{Si } r_1 = 0, C' = \alpha + \frac{\beta}{r_2}(1 - \exp(-r_2)) \quad \text{et} \quad \text{si } r_2 = 0, C' = \frac{\alpha}{r_1}(\exp(r_1) - 1) + \beta.$$

Alors, en se souvenant que  $r_1 - r_2 = -\sqrt{\Delta}$ , et à l'aide des expressions de  $\alpha$  et  $\beta$  nous obtenons le résultat recherché.

<sup>8</sup> Si aucune racine n'est nulle,

$$\int_0^1 \bar{c}x' dx' = \left[ \frac{\alpha}{r_1} x' \exp(r_1 x') + \frac{\beta \exp(-r_2)}{r_2} x' \exp(r_2 x') \right]_0^1 - \int_0^1 \left( \frac{\alpha}{r_1} \exp(r_1 x') + \frac{\beta \exp(-r_2)}{r_2} \exp(r_2 x') \right) dx'$$

$$\int_0^1 \bar{c}x' dx' = \frac{\alpha}{r_1} \exp(r_1) + \frac{\beta}{r_2} - \left( \frac{\alpha}{r_1^2} \exp(r_1) + \frac{\beta}{r_2^2} - \frac{\alpha}{r_1^2} - \frac{\beta \exp(-r_2)}{r_2^2} \right)$$

$$\int_0^1 \bar{c}x' dx' = \frac{\alpha}{r_1} \left[ \exp(r_1) \left( 1 - \frac{1}{r_1} \right) + \frac{1}{r_1} \right] + \frac{\beta}{r_2} \left[ \left( 1 - \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\exp(-r_2)}{r_2} \right]$$

Par ailleurs,  $C'_{ij} = \frac{\alpha}{r_1}(\exp(r_1) - 1) + \frac{\beta}{r_2}(1 - \exp(-r_2))$ . Donc,

$$\mathbf{m}_1^{(n)} = V_{nk} I_{nk} \cdot \left( \frac{\alpha}{r_1} \left[ \exp(r_1) \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{r_1} \right) + \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{r_1} \right) \right] + \frac{\beta}{r_2} \left[ \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{r_2} \right) + \exp(-r_2) \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \right) \cdot \mathbf{e}_z$$

<sup>9</sup> A l'aide des fonctions  $\Psi$ ,  $\bar{\Psi}$  et  $\Omega$  (cf. (182)),

$$\int \cos \omega x' \cdot \exp\left(\frac{Pe^*}{2} x'\right) \cdot dx' = \left(\frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2\right)^{-1} \Psi(x')$$

$$\int \sin \omega x' \cdot \exp\left(\frac{Pe^*}{2} x'\right) \cdot dx' = \left(\frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2\right)^{-1} \bar{\Psi}(x')$$

$$\int \Psi(x') \cdot dx' = \left(\frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2\right)^{-1} \cdot \left(\frac{Pe^*}{2} \Psi(x') + \omega \bar{\Psi}(x')\right)$$

$$\int x' \cos \omega x' \cdot \exp\left(\frac{Pe^*}{2} x'\right) \cdot dx' = \left(\frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2\right)^{-1} \cdot (x' \Psi(x') - \int \Psi(x') \cdot dx') = \left(\frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2\right)^{-1} \cdot \Omega(x')$$

Nous rappelons maintenant que  $\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{e}_x = VL \cdot \left[ \int_0^1 \bar{c}' x' dx' - \frac{C'}{2} \right]$

Donc, d'après l'expression de la concentration moyenne (cf. note 6) et puisque  $\Phi_{\text{int}} = \alpha F \cdot \Psi(1) + \beta F \cdot \Psi(0)$   $\Phi_{\text{pore}} = -\Phi(0) = -\alpha F \cdot \Psi(0) - \beta F \cdot \Psi(-1)$  alors

$$\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{e}_x = VL \cdot \left( \frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2 \right)^{-1} \cdot [\alpha \cdot (\Omega(1) - \Omega(0)) + \beta \cdot (\Omega(0) - \Omega(-1) + \Psi(0) - \Psi(-1))] \\ - \frac{VL}{2} \cdot \left( \frac{Pe^{*2}}{4} + \omega^2 \right)^{-1} \cdot [\alpha \cdot (\Psi(1) - \Psi(0)) + \beta \cdot (\Psi(0) - \Psi(-1))]$$

<sup>10</sup> Soient  $n$  capillaires parallèles de rayon  $R$  et de longueur  $L$ . L'aire de la section du milieu est notée  $A$ .

Donc la porosité est égale à :  $\Phi = n \frac{\pi R^2}{A}$

D'après la loi de Poiseuille le débit dans chaque cylindre est :  $Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 \mu L}$

D'après la loi de Darcy, le débit total vaut :  $nQ = \frac{KA \Delta P}{\mu L}$

Donc la perméabilité est égale à :  $K = n \frac{\pi R^4}{8 A} = \frac{\Phi R^2}{8}$

<sup>11</sup> Par définition,  $\langle C \rangle_V = \frac{\sum CV}{\sum V} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} C_{ij} V_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V_{ij}}$  et  $C^* = \frac{C - c^*}{\langle C \rangle_{V, \text{pore}} - c^*}$

Donc  $\langle C \rangle_V = \frac{(\langle C \rangle_V - c^*) \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} C'_{ij} V'_{ij} + c^* \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V'_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V'_{ij}}$  et alors  $\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} C'_{ij} V'_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V'_{ij}} = 1$

Par conséquent,  $\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} C'_{ij} V'_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V'_{ij}$  et, en distribuant les sommes,  $\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} (C'_{ij} - 1) \cdot V'_{ij} = 0$

<sup>12</sup> Puisque  $C'_{ij} = \mu_{ij} C'_i + \nu_{ij} \cdot C'_{I_{ij}}$ , l'égalité (191) devient :

$$\sum_{i=1}^N \left( V'_i + \sum_{j=0}^{n_i} \mu_{ij} V'_{ij} \right) \cdot C'_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \nu_{ij} V'_{ij} \cdot C'_{I_{ij}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} V'_{ij}$$

Le second terme du membre de gauche de l'équation fait intervenir plusieurs fois le même noeud, car un pore  $i$  a plus d'un voisin. Or le pore  $i$  est voisin du pore  $I$  dans la direction  $J$ . On peut donc réarranger la sommation pour obtenir, *in fine*, la relation (192) :

$$\sum_{i=1}^N \left( \sum_{j=0}^{n_i} v_{ij} V'_{ij} \cdot C'_{ij} \right) = \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j=0}^{n_i} v_{I_{ij}J_{ij}} V'_{I_{ij}J_{ij}} \right) \cdot C'_i$$

$$13 \quad \frac{\partial \bar{A}'}{\partial PeDa'} = \frac{\partial A'}{\partial PeDa'} \cdot \exp(-Pe^*)$$

$$\frac{\partial \bar{B}'}{\partial PeDa'} = -\frac{\partial B'}{\partial PeDa'}$$

$$\frac{\partial a}{\partial PeDa'} = a \cdot \left( \frac{1}{\bar{A}' - B'} \left( \frac{\partial \bar{A}'}{\partial PeDa'} - \frac{\partial B'}{\partial PeDa'} \right) - \frac{1}{PeDa'} \right)$$

$$\frac{\partial b}{\partial PeDa'} = b \cdot \left( \frac{1}{A' + \bar{B}'} \left( \frac{\partial A'}{\partial PeDa'} + \frac{\partial \bar{B}'}{\partial PeDa'} \right) - \frac{1}{PeDa'} \right)$$

$$14 \quad M_0 = \int_{res} c' dr^3 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \int c' dr^3 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0(i_j)$$

15 Nous appelons  $\mathbf{r}$  le vecteur position local dont l'origine est le centre de gravité de la géométrie. Le fait que  $\mathbf{R}_{ij}$  soit le centre de gravité du volume  $ij$  implique :

$$\mathbf{R}_{ij} = \frac{1}{V_{ij}} \int_{ij} \mathbf{R} dr^3 \quad \Leftrightarrow \quad \int_{ij} \mathbf{r} dr^3 = 0$$

Il suffit de remplacer  $\mathbf{R}$  par  $\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{r}$  pour le démontrer.

$$\mathbf{M}_1 = \int_{res} c \mathbf{R} dr^3 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \int c (\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{r}) dr^3 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0(i_j) \cdot \mathbf{R}_{ij} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \mathbf{m}_1(i_j)$$

$$\text{car } m_0(i_j) = \int_{ij} c dr^3 \quad \text{et} \quad \mathbf{m}_1(i_j) = \int_{ij} c \mathbf{r} dr^3$$

$$16 \quad \mathbf{M}_2 = \int_{res} c \mathbf{R}^2 dr^3 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \int c (\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{r})^2 dr^3 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \int c (\mathbf{R}_{ij}^2 + 2 \cdot \text{sym}(\mathbf{r} \mathbf{R}_{ij}) + \mathbf{r}^2) dr^3$$

$$\mathbf{M}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0(i_j) \cdot \mathbf{R}_{ij}^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \text{sym}(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{m}_1(i_j)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \mathbf{m}_2(i_j)$$

$$17 \quad \bar{\mathbf{v}}^* = \frac{d\mathbf{M}_1/M_0}{dt} = \frac{1}{M_0} \left( \frac{d\mathbf{M}_1}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_1 \right)$$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{1}{M_0} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \frac{d m_0(i_j)}{dt} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \frac{d \mathbf{m}_1(i_j)}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_1 \right)$$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{1}{M_0} \left( -\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0(i_j) \cdot \gamma_{ij}^* \cdot \mathbf{R}_{ij} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} (m_0(i_j) \cdot \mathbf{v}_{ij}^* - \gamma_{ij}^* \mathbf{m}_1(i_j)) + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_1 \right)$$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} m_0(i_j) \cdot \mathbf{v}_{ij}^* - \frac{1}{M_0} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} [\gamma_{ij}^* (m_0(i_j) \cdot \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{m}_1(i_j)) - \bar{\gamma}^* (m_0(i_j) \cdot \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{m}_1(i_j))] \right)$$

$$^{18} \bar{\mathbf{D}}^* = \frac{1}{2M_0} \left( \frac{d\mathbf{M}_2}{dt} + \hat{\gamma}^* \mathbf{M}_2 - 2\text{sym}(\hat{\mathbf{v}}^* \mathbf{M}_1) \right)$$

$$\bar{\mathbf{D}}^* = \frac{1}{2M_0} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \left( \frac{d m_0^{(i)}}{dt} \cdot \mathbf{R}_{ij}^2 + 2\text{sym} \left( \mathbf{R}_{ij} \frac{d \mathbf{m}_1^{(i)}}{dt} \right) + \frac{d \mathbf{m}_2^{(i)}}{dt} \right) + \hat{\gamma}^* \mathbf{M}_2 - 2\text{sym}(\hat{\mathbf{v}}^* \mathbf{M}_1) \right)$$

$$\bar{\mathbf{D}}^* = \frac{1}{2M_0} \left( \begin{aligned} & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \gamma_{ij}^* m_0^{(i)} \cdot \mathbf{R}_{ij}^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} \text{sym}(\mathbf{R}_{ij} \cdot (m_0^{(i)} \cdot \mathbf{v}_{ij}^* - \gamma_{ij}^* \mathbf{m}_1^{(i)})) + \\ & \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{n_i} (2m_0^{(i)} \mathbf{D}_{ij}^* + 2\text{sym}(\mathbf{v}_{ij}^* \mathbf{m}_1^{(i)}) - \gamma_{ij}^* \mathbf{m}_2^{(i)}) + \hat{\gamma}^* \mathbf{M}_2 - 2\text{sym}(\hat{\mathbf{v}}^* \mathbf{M}_1) \end{aligned} \right)$$





AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Pierre ADLER, Directeur de Recherche, Campus Jussieu, Paris**

**Monsieur Dominique BERNARD, Directeur de Recherche, ICMCB, CNRS, Pessac**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur ALGIVE Lionnel**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Evolution des propriétés pétrophysiques d'écoulement pendant une injection de CO<sub>2</sub> et  
impact induit au niveau de l'injectivité"**

en vue de l'obtention du titre de :

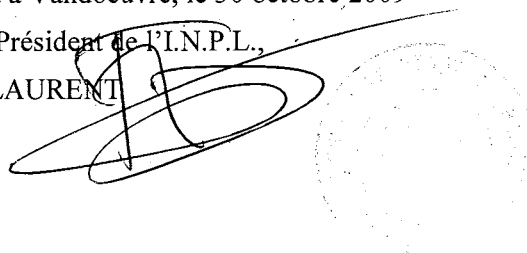
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Mécanique et Energétique** »

Fait à Vandoeuvre, le 30 octobre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

## **Titre : Évolutions des propriétés pétrophysiques d'écoulement pendant une injection de CO<sub>2</sub> et impact induit au niveau de l'injectivité**

En vue de contrôler les émissions de gaz à effet de serre, il est envisagé d'injecter du CO<sub>2</sub> dans des réservoirs géologiques. Or le CO<sub>2</sub> n'est pas un gaz inerte. En modifiant la composition chimique de l'eau *in situ*, il est à l'origine d'interactions roche/fluide. Ces réactions géochimiques impactent les propriétés d'écoulement. Aussi, pour s'assurer de la viabilité et de la pérennité du stockage, les opérateurs ont besoin de simulations tenant compte de ces écoulements réactifs.

Cependant les paramètres de l'équation macroscopique de transport utilisée sont affectés par les réactions surfaciques. Or, ces spécificités dues au transfert de masse ne sont pas prises en compte actuellement. De même, la loi perméabilité-porosité (K- $\Phi$ ) n'est estimée que semi-empiriquement.

Le but de cette thèse a été de développer une méthode pour obtenir les coefficients macroscopiques précédents et les relations K- $\Phi$ , en résolvant les équations gouvernant les phénomènes à l'échelle du pore. Pour ce faire, nous avons utilisé l'approche réseau de pores. L'avantage du modèle réseau est qu'il prend en compte explicitement la structure tout en conceptualisant cette dernière à un ensemble de pores et de canaux à la morphologie simplifiée (sphères, cylindres).

L'étude est basée sur deux changements d'échelles successifs : du local au pore, puis du pore à la carotte. Le problème de transport réactif est résolu pour des éléments basiques, analytiquement ou numériquement. Puis, en faisant appel aux solutions précédemment trouvées, le transport réactif est traité sur l'ensemble du réseau. Notre modèle fut validé par des observations sur micromodèles, puis à l'aide d'une expérience d'altération acide.

**Mots-Clés :** *transport réactif, modélisation, réseau de pores, théorie des moments, marche aléatoire, micromodèles, loi Perméabilité-Porosité, dissolution, précipitation, CO<sub>2</sub>.*

## **Title: Changes in petrophysical properties during a CO<sub>2</sub> injection and resulting impact on the injectivity**

The geological storage of CO<sub>2</sub> is considered as an attractive option to reduce the greenhouse gas emissions in the atmosphere. CO<sub>2</sub> is not an inert gas, however. Its dissolution in brine forms a weak acid that has the potential to react with the host rock formation. The induced pores structure modification impacts the flow properties. Thus, to ensure the viability and sustainability of CO<sub>2</sub> storage, operators need simulations that take into account the specificities of reactive transport.

However, the macroscopic coefficients of the reactive transport equation are modified from the values of an inert tracer by surface reactions. These specificities due to mass transfer are currently not considered. Similarly, the permeability-porosity (K- $\Phi$ ) relationship is only estimated semi-empirically.

The aim of this thesis was to develop a method to obtain the macroscopic coefficients and the K- $\Phi$  laws, by solving the equations governing the pore-scale phenomena. To do this, we used the Pore Network Modelling approach (PNM). The advantage of the PNM is that it explicitly takes into account the pore structure, while conceptualizing the latter to a set of pores and throats whose morphology is simplified into spheres or cylinders for instance.

The study is based into two successive upscalings: from local-scale to pore-scale, then from pore-scale to core-scale. The reactive transport problem is solved for basic elements, analytically or numerically. Then, using the solutions previously found at the pore scale, the reactive transport phenomena are treated throughout the network. Our model was validated by observations on micromodels and by a comparison with an acid-induced alteration experiment.

**Keywords:** *reactive transport, Pore Network Modelling, moment theory, random walk, micromodels, Permeability-Porosity law, dissolution, precipitation, CO<sub>2</sub>.*