



HAL
open science

Caractérisation numérique des phénomènes de couplage multiphysique sur la migration de gaz dans une roche argileuse saturée aux échelles mésoscopiques

Nathan Amrofel

► **To cite this version:**

Nathan Amrofel. Caractérisation numérique des phénomènes de couplage multiphysique sur la migration de gaz dans une roche argileuse saturée aux échelles mésoscopiques. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2024. Français. NNT : 2024LORR0101 . tel-04803166

HAL Id: tel-04803166

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04803166v1>

Submitted on 25 Nov 2024

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles (SIRENa)

Laboratoire GeoRessources

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Géosciences

Par

Nathan AMROFEL

Caractérisation numérique des phénomènes de couplage multiphysique sur la migration de gaz dans une roche argileuse saturée aux échelles mésoscopiques

Soutenue publiquement le 25/06/2024 devant la commission d'examen présidée par

M. Renaud TOUSSAINT

| | | |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|
| M. Marc PRAT | Directeur de Recherche, IMFT, Toulouse | Rapporteur |
| Mme. Magali DUVAIL | Directrice de Recherche, ICSM, CEA | Rapporteuse |
| M. Renaud TOUSSAINT | Directeur de Recherche, ITES, Université de Strasbourg | Examinateur |
| M. Fabrice GOLFIER | Professeur, GeoRessources, Université de Lorraine | Directeur |
| M. Amaël OBLIGER | Chargé de recherche, ISM, Université de Bordeaux | Co-Directeur |
| Mme. Anne-Julie TINET | Maîtresse de conférences, GeoRessources, Université de Lorraine | Encadrante |
| Mme. Magdalena DYMITROWSKA | Ingénieure de Recherche, IRSN | Invitée |

Table des matières

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Résumé..... | 9 |
| Abstract..... | 11 |
| 1. Introduction | 13 |
| 1.1. Projet industriel de stockage de déchets radioactifs..... | 16 |
| 1.2. Le Callovo-Oxfordien, l'argilite et ses propriétés..... | 19 |
| 2. Les couplages multiphysiques à l'échelle du pore en milieu nanoporeux | 23 |
| 2.1. Comportement multi-échelle des milieux poreux | 24 |
| 2.2. Description des processus de transfert locaux en milieu poreux..... | 29 |
| 2.2.1. Écoulement | 29 |
| 2.2.2. Transport d'espèces par advection-diffusion | 31 |
| 2.2.3. Phénomènes d'interface multiphasique | 34 |
| 2.3. Aspects nanoscopiques spécifiques | 37 |
| 2.3.1. Drainage hyper-lent | 37 |
| 2.3.2. L'effet Kelvin | 38 |
| 2.3.3. L'effet Knudsen | 41 |
| 2.3.4. Impact des films aux parois sur le séchage | 42 |
| 2.4. Mécanique dans le contexte du stockage de déchets radioactifs | 44 |
| 2.4.1. Comportement mécanique du Cox | 44 |
| 2.4.2. Couplage hydromécanique | 46 |
| 2.4.3. La création de chemin dilatant préférentiel | 47 |
| 2.4.4. Autocolmatage après le transport de gaz | 49 |
| 2.5. Processus électro-cinétiques en milieux nanoporeux | 51 |
| 2.5.1. Double couche électrique | 51 |
| 2.5.2. Électro-osmose | 53 |
| 2.6. Méthodes numériques à l'échelle des pores | 54 |
| 2.7. Objectifs et plan de thèse | 58 |
| 2.8. Méthodologie adoptée | 60 |
| 3. Séchage | 62 |
| 3.1. Résumé | 63 |
| 3.2. Article..... | 63 |
| 3.3. Désaturation sous l'effet combiné du drainage et de l'évaporation | 98 |
| 3.4. Conclusion | 101 |
| 4. Les couplages Hydromécaniques | 103 |
| 4.1. Le comportement élasto-endommageable | 106 |
| 4.1.1. Comportement élastique | 106 |
| 4.1.2. Modèle d'endommagement basé sur la thermodynamique | 107 |
| 4.1.3. Conditions limites | 108 |
| 4.2. Formulation SPH | 109 |
| 4.3. Essais de validation | 110 |

| | | |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.1. | Le comportement élastique avec couplage HM | 110 |
| 4.3.1.1. | Barre élastique en traction | 110 |
| 4.3.1.2. | Cas statique de l'ouverture élastique de fracture | 112 |
| 4.3.2. | Résultats préliminaires en hydrofracturation..... | 114 |
| 4.3.2.1. | Endommagement sous l'effet d'une surpression fluide..... | 115 |
| 4.3.2.2. | Fracturation hydraulique | 116 |
| 4.3.2.2.1. | Essai préliminaire de propagation de fracturation hydraulique .. | 117 |
| 4.3.2.2.2. | Initiation de la propagation de fracture avec écoulement au sein de la fracture | 118 |
| 4.4. | Conclusion | 119 |
| 5. | Les couplages électrocinétiques | 126 |
| 5.1. | Modèle électrocinétique de Poisson-Nernst-Planck..... | 126 |
| 5.1.1. | Equations régissant le modèle | 128 |
| 5.1.2. | Conditions aux limites à l'interface solide/liquide | 129 |
| 5.2. | Méthode LBM | 129 |
| 5.2.1. | Équations de Lattice Boltzmann..... | 129 |
| 5.2.2. | Équation de Navier-Stokes..... | 131 |
| 5.2.2.1. | Modèle LB | 131 |
| 5.2.2.2. | Conditions aux bords | 132 |
| 5.2.3. | Équation de Nernst-Planck | 133 |
| 5.2.3.1. | Modèle LB | 133 |
| 5.2.3.2. | Conditions aux bords | 133 |
| 5.2.4. | Équation de Poisson | 134 |
| 5.2.4.1. | Modèle LB | 134 |
| 5.2.4.2. | Conditions aux bords | 135 |
| 5.2.4.3. | Évaluation de la dérivée du champ de potentiel | 136 |
| 5.2.5. | Schéma d'intégration | 136 |
| 5.3. | Validations | 137 |
| 5.3.1. | Équations de Navier-Stokes | 138 |
| 5.3.2. | Équation de Nernst-Planck | 139 |
| 5.3.3. | Équation de Poisson | 140 |
| 5.3.4. | Couplage | 141 |
| 5.4. | Application au COx | 144 |
| 5.4.1. | Conditions d'écoulement électro-osmotique et diagramme de régime | 144 |
| 5.4.2. | Application à un pore droit isolé | 146 |
| 5.4.3. | Discussion sur l'impact du couplage électro-cinétique sur l'écoulement | 148 |
| 5.4.4. | Écoulement en géométrie complexe | 150 |
| 5.5. | Conclusion | 152 |
| 6. | Conclusion générale | 154 |

Table des illustrations

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 : Répartition du volume total (1 760 000 m ³) des déchets existants en 2022 en France par secteur d'activité (ANDRA, 2023)..... | 14 |
| Figure 2: Stratégies du gouvernement français pour la gestion du stockage des déchets radioactifs en fonction de leur activité radioactive et de leur période radioactive. (ANDRA, 2023)..... | 15 |
| Figure 3 : Répartition des volumes et des niveaux de radioactivité des déchets nucléaire français en 2022 (ANDRA, 2023) | 15 |
| Figure 4 : Installation géologique profonde Cigéo pour le stockage des déchets radioactifs.(ANDRA, 2023) | 16 |
| Figure 5 : Production de gaz dihydrogène post-fermeture sur 100 000 ans (Deptulski, 2021) | 18 |
| Figure 6 : Les différents mécanismes de transport de gaz au sein du Callovo-Oxfordien (Cuss et al., 2014) | 18 |
| Figure 7 : Organisation verticale du Callovo-Oxfordien à l'aplomb du site de Meuse/Haute Marne (ANDRA, 2005a) | 19 |
| Figure 8 : Image MEB de la microstructure du COx (a) et image segmentée présentant chaque composant (b) (Robinet, 2008)..... | 20 |
| Figure 9 : Schéma représentatif des différents types de porosité dans les argiles. (Obliger, 2014)..... | 21 |
| Figure 10 : Distribution de taille de pores réalisé par un test d'intrusion au mercure, complété par un test d'intrusion à l'azote. (Deptulski, 2021)..... | 22 |
| Figure 11 : Représentation d'un milieu poreux partiellement saturé..... | 24 |
| Figure 12 : Représentation du concept de volume élémentaire représentatif..... | 26 |
| Figure 13 : Domaine d'expression des différents couplages étudiés par rapport aux régimes de transport de gaz attendus lors du stockage. | 27 |
| Figure 14 : Possibilité de phénomènes couplés entraînant l'accès aux plus petits pores pour l'écoulement visco-capillaire du gaz. | 29 |
| Figure 15 : Équilibres d'un liquide au contact d'un solide..... | 35 |
| Figure 16 : Interface capillaire cylindrique ($R_c = d/4$)..... | 36 |
| Figure 17 : Impact de la courbure à l'interface sur la loi de Laplace (pression capillaire) et sur la loi de Kelvin (taux de saturation de la vapeur). Le cadre rouge délimite les tailles de pores d'intérêt. (Daïan, 2014)(Modifiée)..... | 40 |
| Figure 18 : Évolution de la courbure du film dans la section transversale d'un canal carré...42 | |
| Figure 19 : Comportement élastique en bleu, plastique en jaune, endommageable en vert et élasto-plastique endommageable en rouge..... | 44 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 20 : Évolution temporelle de l'ouverture moyenne de la fracture pendant le test d'humidification, comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux obtenus par (C. Wang et al., 2022) : (a) Test UA3-C1 ; (b) Test UA3-C2. | 50 |
| Figure 21 : Évolutions temporelles de (a) l'ouverture moyenne de la faille \bar{d} et (b) la perméabilité à l'eau au sein de la faille pendant la phase d'injection de gaz suivie de l'injection d'eau, test 8182 (Di Donna et al., 2022)..... | 50 |
| Figure 22: Représentation de la double couche électrique. | 51 |
| Figure 23 : Champs d'accélération des ions générés par une différence de potentiel appliquée dans la direction longitudinale. | 54 |
| Figure 24 : migration du gaz depuis l'alvéole de stockage, zoom sur les deux zones d'intérêt : écoulements visco-capillaires en champs proche et advection diffusion en champs lointain. | 59 |
| Figure 25 : Définition du domaine d'études, des tailles de pores en nm et des conditions au bords pour l'étude de la combinaison drainage séchage. | 98 |
| Figure 26 : Évolution de la figure de saturation en gaz en fonction du temps jusqu'à la percée. | 100 |
| Figure 27 : Évolution de la saturation en gaz en fonction du temps jusqu'à la percée..... | 101 |
| Figure 28 : Loi de comportement unilatéral en traction-déformation pour les matériaux élasto-endommageables (Deptulski, 2021). | 109 |
| Figure 29 : Conditions aux limites d'une barre encastrée de 40 points matériels pour la validation SPH..... | 111 |
| Figure 30 : Comparaison de la formulation en contrainte et la formulation en déplacement sur un essai de traction. | 112 |
| Figure 31 : Géométrie pour la validation du comportement élastique. On y voit le champ est le déplacement (en m) selon Y. | 113 |
| Figure 32 : Déplacement du bord supérieur de la fente le long de celle-ci. | 114 |
| Figure 33 : Erreur relative sur le déplacement sous contrainte du bord supérieur de la fente le long de celle-ci. | 115 |
| Figure 34 : Fracture (propagation de l'endommagement) avec augmentation de la pression de l'eau dans la fente. | 116 |
| Figure 35 : Géométrie et conditions aux limites (a), exemple de propagation de fracture correspondant (b). | 118 |
| Figure 36 : Géométrie du cas (a). Propagation de la fissure par augmentation de pression (b). | 120 |
| Figure 37 : Domaines de validité des différentes solutions approximées de l'équation de Poisson-Boltzmann pour une solution électrolytique confinée entre deux parois planes, en fonction des rapports $r_1 = H/\lambda D$ et $r_2 = \lambda D/lGC$, où H est la distance entre les parois, λD la longueur de Debye, et lGC la longueur de Gouy-Chapman.(Herrero and Joly, 2022b)..... | 125 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 38 : discrétisation D2Q5 et D2Q9 du champ de vitesse avec la méthode LBM..... | 132 |
| Figure 39: Implémentation LBM pour les écoulements électrocinétiques..... | 138 |
| Figure 40: Représentation schématique d'un fluide entre deux plaques, géométrie utilisée pour les vérifications du modèle. | 139 |
| Figure 41 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique de l'écoulement de Poiseuille entre deux plaques. | 140 |
| Figure 42 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique de la propagation d'une source ponctuelle en advection-diffusion en milieu infini. | 141 |
| Figure 43 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique du champ de potentiel électrique induit par deux parois chargées. | 142 |
| Figure 44 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique sur le champ de vitesse électro-osmotique sans sel ajouté. | 143 |
| Figure 45 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique sur le champ de vitesse électro-osmotique avec sel ajouté. | 144 |
| Figure 46 : Erreur relative L^2 calculée sur le champ de vitesse en fonction du nombre de cellules dans le diamètre d'un canal droit. | 145 |
| Figure 47 : Domaine d'expression du COx en fonction des domaines de validité des différentes solutions approximées de l'équation de Poisson-Boltzmann pour une solution électrolytique confinée entre deux parois planes.(Herrero and Joly, 2022b)(modifiée). | 146 |
| Figure 48 : Comparaison des champs de vitesse pour un écoulement de Poiseuille, un écoulement électro-osmotique pour chacun des cas tests..... | 147 |
| Figure 49 : Comparaison des champs de densité de charge nette ρ_e pour chacun des cas tests. | 148 |
| Figure 50 : Comparaison des champs de potentiel pour chacun des cas tests. | 149 |
| Figure 51 : Rapport des vitesses électro-osmotiques et hydrauliques attendues dans un canal droit de 18 nm de diamètre en fonction des gradients opérant dans l'argilite du COx. | 150 |
| Figure 52 : Perméabilité électro-osmotique en fonction du diamètre de pore..... | 151 |
| Figure 53 : Géométrie complexe avec en rouge la phase solide et en blanc la phase fluide. | 152 |
| Figure 54 : Champ de potentiel électrostatique..... | 152 |
| Figure 55 : Champs de Vitesse pour le cas sans couplage EC à gauche et avec couplage EC à droite. | 153 |

Liste des tableaux

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1 : Paramétrisation de l'essai de traction..... | 112 |
| Tableau 2 : Paramètres pour le cas statique élastique..... | 114 |
| Tableau 3 : Paramètres pour le cas d'hydrofracturation par injection fluide..... | 117 |
| Tableau 4 : Paramétrisation pour le test de fracturation à l'échelle de la fracture avec écoulement fluide dans celle-ci..... | 119 |
| Tableau 5 : Paramètres correspondants aux quatre simulations représentatives du comportement du CO _x | 147 |

Résumé

Dans une installation de stockage géologique de déchets radioactifs, la corrosion des matériaux ferreux dans des conditions anoxiques, associée à la désintégration radioactive des déchets et à la radiolyse de l'eau, entraînera la formation d'hydrogène. Une bonne compréhension du comportement de migration de ce gaz est d'une importance fondamentale pour la fiabilité de prédiction d'évolution à long terme d'un tel stockage. Si le taux de production de gaz dépassera la capacité de diffusion du gaz dissout dans l'eau porale de la roche hôte, une phase gazeuse distincte se formera. Les forces de capillarité s'opposant au mouvement du gaz entraîneront une augmentation de la pression jusqu'à une valeur critique (pression d'entrée) au-delà de laquelle il pourra pénétrer dans le matériau environnant et se déplacer par des processus visco-capillaires advectifs. Différents mécanismes propres aux roches argileuses et à leur caractère nanoporeux pourraient toutefois influencer ces écoulements.

Tout d'abord, des mécanismes de transfert de masse se mettent en place aux interfaces eau/gaz conduisant à une évaporation (voire une recondensation capillaire sous certaines conditions) et favorisant l'apparition de chemins d'écoulement préférentiels, accentué par l'effet Kelvin dans les nanopores. Compte tenu des fortes pressions générées, la percolation du gaz provoque aussi une dilatation des chemins percolants, pouvant conduire à un déplacement localisé de l'eau loin de ces chemins, sous l'effet de la compression de la matrice argileuse. Ces phénomènes d'ouverture des chemins percolants (micro fissuration) entraînent à leur tour un endommagement et une dégradation des propriétés mécaniques de la roche. Si la pression continue d'augmenter, des fractures en tension se développent de manière similaire à celles observées en fracturation hydraulique. En parallèle, dans les milieux argileux comme l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) l'eau porale contient des ions dissous et forme donc un électrolyte. Du fait des charges électriques présentes dans les feuillets d'argiles la densité de concentration des ions près des interfaces solide/liquide devient inhomogène et l'électrolyte n'est plus électriquement neutre (double couche électrique). Les écoulements sont dans ce cas plus complexes puisque des couplages apparaissent entre la dynamique du solvant et celle des ions. En effet, lorsque le fluide est soumis à un champ électrique, bien que le solvant soit neutre, on observe l'apparition d'un flux hydraulique. Ce mécanisme appelé électro-osmose est particulièrement important dans le cadre du stockage de déchets

radioactifs à cause de l'introduction des radionucléides ioniques dans la couche géologique qui viendraient s'ajouter aux ions naturellement dissous dans l'eau porale.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons ainsi développé différents modèles mésoscopiques capables de prendre en compte ces couplages, qu'ils soient HydroChimiques (évaporation) HydroMécaniques (HM) ou ElectroCinétiques (EC) lors de la simulation de l'écoulement et du transport afin d'étudier l'impact de ces couplages sur la migration du gaz. Deux méthodes numériques ont ainsi été utilisées pour développer ces modèles : une approche SPH pour la caractérisation des processus d'évaporation et d'endommagement mécanique et une approche LBM pour l'étude des mécanismes d'électro-osmose.

Abstract

In a geological repository for radioactive waste, the corrosion of ferrous materials under anoxic conditions, coupled with the radioactive decay of the waste and radiolysis of water, will lead to the formation of hydrogen. A thorough understanding of the migration behavior of this gas is crucial for the reliability of long-term evolution prediction scenarios for such storage facilities. If the gas production rate exceeds the gas diffusion rate in the pores of the host rock, a distinct gas phase will form. Capillary forces opposing gas movement will lead to an increase in pressure until a critical value is reached, beyond which it may penetrate the surrounding material and move via advective processes. Various mechanisms specific to clay rocks and their nanoporous nature could, however, influence these visco-capillary flows.

Firstly, mass transfer mechanisms are established at the water/gas interfaces leading to evaporation (or capillary recondensation under certain conditions) and promoting the formation of preferential flow paths, accentuated by the Kelvin effect in nanopores. Given the high pressures generated, gas percolation also results in dilation of the percolating pathways, potentially leading to localized displacement of water away from these pathways due to compression of the clay matrix. These phenomena of opening percolating pathways (micro-cracking) in turn cause damage and degradation of the rock's mechanical properties. If pressure continues to rise, tension fractures develop similarly to those observed in hydraulic fracturing. Concurrently, in clayey environments like the Callovo-Oxfordian (COx) argillite, pore water contains dissolved ions and thus forms an electrolyte. Due to the electric charges present in clay layers, the ion concentration density near solid/liquid interfaces becomes heterogeneous, and the electrolyte is no longer electrically neutral (electrical double layer). Flows in this case are more complex as couplings appear between the solvent's dynamics and that of the ions. Indeed, when the fluid is subjected to an electric field, although the solvent is neutral, hydraulic flow is observed. This mechanism, called electro-osmosis, is particularly important in the context of radioactive waste storage due to the introduction of ionic radionuclides into the geological layer, which would add to the ions naturally dissolved in pore water.

In the context of this thesis, we have developed various mesoscopic models capable of accounting for these couplings, whether they are HydroChemical (evaporation), HydroMechanical (HM), or ElectroKinetic (EK) during flow and transport simulation to study the impact of these couplings on gas migration. Two numerical methods have been used to develop these models: an SPH approach for characterizing evaporation and mechanical damage processes and an LBM approach for studying electro-osmosis mechanisms.

Chapitre 1

Introduction

En France, la production nucléaire représentait 63 % de la production d'électricité nationale nette en 2022 (RTE, 2023). Ce mode de production d'énergie présente l'avantage notable d'être un faible émetteur de gaz à effet de serre, la pollution étant émise lors de l'extraction du combustible et de son transport. Néanmoins, il reste encore à régler le problème de la gestion des déchets et autres sous-produits extrêmement toxiques résultant de la production d'électricité et pouvant perdurer pendant des centaines de milliers d'années. Ces déchets représentent la majeure partie des déchets nucléaires français parmi ceux issus de la recherche (nucléaire civil, médical, physique nucléaire et des particules, agronomie, chimie, ...), de la défense nationale (armement nucléaire, propulsion d'engins, ...), de l'industrie non nucléaire (fabrication de sources radioactives, extraction de terres rares, ...) et du médical (diagnostic, traitements, ...), comme on peut le voir Figure 1.

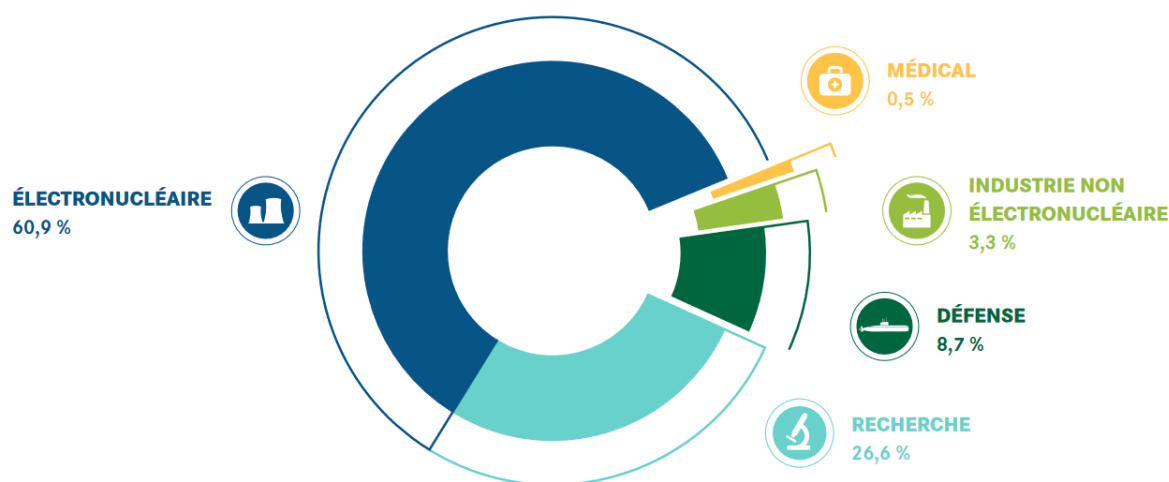


Figure 1 : Répartition du volume total (1 760 000 m³) des déchets existants en 2022 en France par secteur d'activité (ANDRA, 2023).

En France, les déchets radioactifs sont catégorisés selon leur taux de radioactivité d'une part, mesuré en désintégrations par seconde et par gramme (Bq.g⁻¹), et leur durée de vie d'autre part, caractérisée par le temps nécessaire pour la perte de la moitié de leur activité radioactive (appelé demi-vie). Certains de ces déchets peuvent être traités et recyclés. Pour les autres, des solutions sont étudiées ou en cours de développement. La Figure 2 résume la classification des déchets radioactifs ainsi que les solutions associées.

La Figure 3 compare la répartition de volume produit par type de déchet en fonction du taux de radioactivité. Ce sont les déchets haute activité vie longue (HA-VL) et moyenne activité vie longue (MA-VL) qui concentrent la plus grande part de radioactivité, malgré les plus faibles volumes produits (pour un volume total de 1 760 000 m³ en 2022).







| Période radioactive* / Activité** | Vie très courte (VTC) (période < 100 jours) | Principalement vie courte (VC) (période ≤ 31 ans) | Principalement vie longue (VL) (période > 31 ans) |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Très faible activité (TFA) < 100 Bq/g |  Gestion par décroissance radioactive |  | Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage) |
| Faible activité (FA) entre quelques centaines de Bq/g et un million de Bq/g | |  |  Stockage à faible profondeur à l'étude |
| Moyenne activité (MA) de l'ordre d'un million à un milliard de Bq/g | | Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche) |  Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo) |
| Haute activité (HA) de l'ordre de plusieurs milliards de Bq/g | Non applicable |  | Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo) |

Figure 2: Stratégies du gouvernement français pour la gestion du stockage des déchets radioactifs en fonction de leur activité radioactive et de leur période radioactive. (ANDRA, 2023)

Le stockage de ces deux types de déchets est à l'étude depuis 2006, encadré par la Loi Bataille relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs votée en 1991. Ce projet, nommé Cigéo (acronyme de centre industriel de stockage géologique), est mené par l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (Andra), expertisé par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), pour une décision sur la mise en place du projet par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN). L'exploitant principal, Électricité de France (EDF), doit prendre à sa charge la plus grande partie des coûts de construction. Le projet Cigéo et son fonctionnement tel qu'il a été imaginé seront donc présentés dans cette introduction. C'est dans le cadre de ce projet que mes travaux de thèse s'inscrivent.

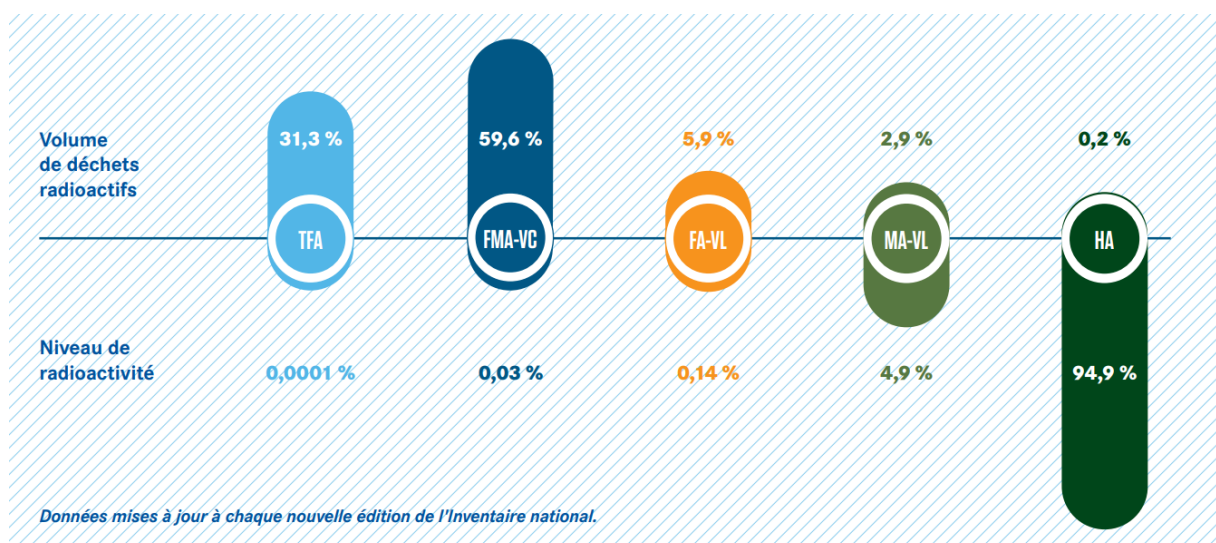


Figure 3 : Répartition des volumes et des niveaux de radioactivité des déchets nucléaires français en 2022 (ANDRA, 2023)

1.1 Projet industriel de stockage de déchets radioactifs.

En raison de leur dangerosité et de la très longue période pendant laquelle elle persiste, les déchets MA-VL et HA peuvent être compliqués à entreposer ou stocker en surface ou subsurface de façon pérenne. Pour protéger l'Homme et l'environnement, la solution étudiée consiste à stocker les déchets dans une formation géologique profonde. Le site qui a été retenu se situe dans la commune de Bure, à la limite entre les départements de Meuse et de Haute Marne. Cette ville se situe au-dessus de la couche d'argilites du Callovo Oxfordien (COx) particulièrement stable géologiquement et aux propriétés permettant le confinement de la radioactivité à très long terme. La Figure 4 montre l'architecture attendue du projet. On retrouve la double descendrière automatisée longue de 4,2 km pour l'acheminement des déchets et les puits d'accès au site d'enfouissement. Le quartier de stockage MA-VL doit être composé de 22 alvéoles de 600 m de longueur et de 8,4m de diamètre (ANDRA, 2016). Chacune des alvéoles devra être espacée d'une distance équivalente à 5 diamètres (distance extérieure entre deux alvéoles) pour limiter les perturbations mécaniques. Le quartier de stockage HA recouvrira une surface plus importante puisque composé de 935 alvéoles de 90 cm de diamètre et de 150 m de long (ANDRA, 2016). Les déchets HA sont exothermiques. La distance séparant les alvéoles sera fonction de la quantité de chaleur produite par le type de déchet, pour limiter la réponse hydromécanique des argilites à l'élévation de la température, c'est-à-dire la variation des pressions interstitielles et de la contrainte effective en regard de la résistance mécanique. L'espace entre les axes des alvéoles pourra varier entre 8,5 et 51 m.

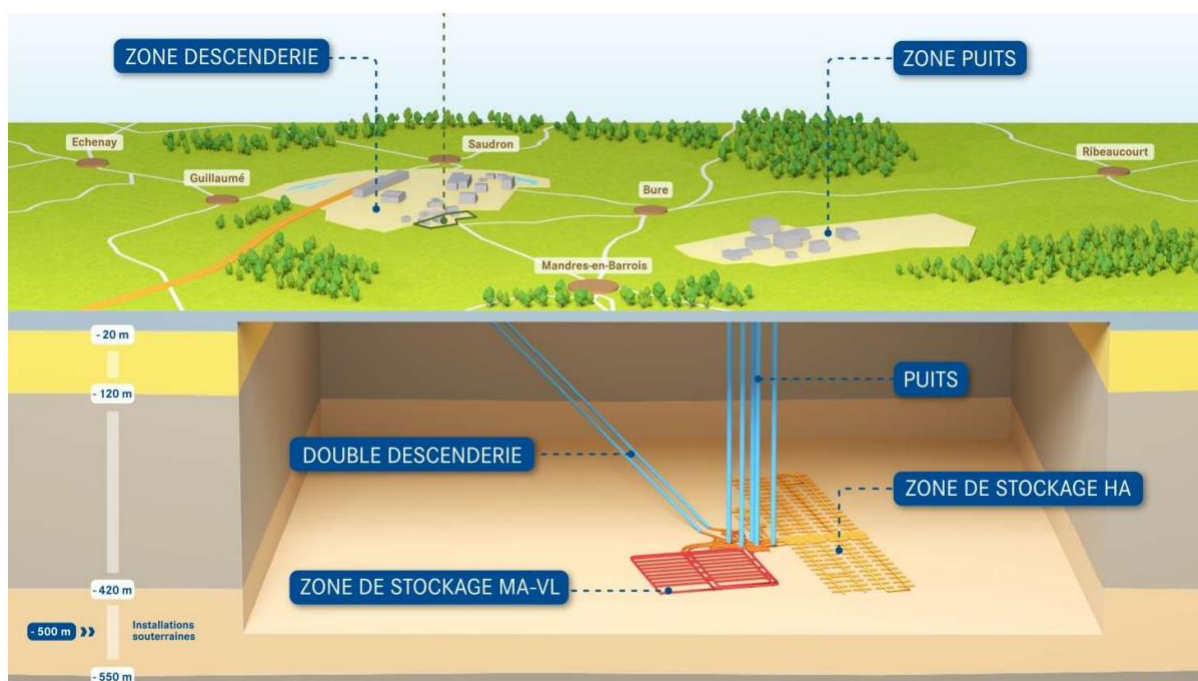


Figure 4 : Installation géologique profonde Cigéo pour le stockage des déchets radioactifs. (ANDRA, 2023)

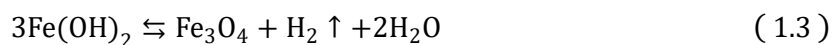
Les déchets HA, principalement issus du retraitement du combustible usé (après utilisation dans un réacteur nucléaire), seront broyés et incorporés dans du verre puis conditionnés dans des conteneurs en acier inoxydable. Ils seront ensuite placés dans un sur-conteneur puis insérés dans les alvéoles chemisés.

Les déchets MA-VL, provenant majoritairement des structures métalliques entourant les combustibles (coques et embouts) issus du retraitement du combustible usé, seront aussi conditionnés dans des conteneurs en acier inoxydable qui seront placés dans des colis en béton. Les alvéoles seront ouvragés avec un soutènement souple en béton projeté, un revêtement rigide, et du béton de remplissage pour limiter le taux de vide.

Initialement, la formation géologique sera saturée en eau, du fait de la profondeur du stockage. Lors de la phase d'exploitation de Cigéo d'environ 120 ans, les conditions de saturation seront modifiées puisque l'ensemble de l'installation et une partie de ses abords seront partiellement désaturés par ventilation. A la suite de quoi un processus de resaturation est attendu. Après sa fermeture, le stockage étant prévu en présence de nombreuses structures métalliques (conteneurs, chemisage, ...) une quantité importante de dihydrogène sera produite par corrosion anaérobie (ANDRA, 2005a). En l'absence d'espèces oxydantes, la réduction de l'eau avec formation d'hydrogène est la seule réaction cathodique possible du système fer-eau. Le fer métal s'oxyde dans ces conditions en formant de la magnétite (Fe_3O_4). Deux processus simultanés conduisent à cette réaction. D'abord l'oxydation du fer couplé avec la réduction de l'eau (ANDRA, 2005a) :



Puis la formation de magnétite à partir de l'hydroxyde ferreux :



Pour avoir :



La production de dihydrogène devrait durer environ 100 000 ans, les quantités produites dépendant des conditions chimiques régnant dans les différentes zones de stockage et du type de stockage. La Figure 5 montre la production de dihydrogène gazeux prédite sur 100 000 ans.

Le gaz ainsi produit va inévitablement entrer en interaction avec la roche hôte du stockage à travers différents mécanismes de migration décrits Figure 6. Lorsque le taux de

production de gaz aura dépassé la capacité d'évacuer l'hydrogène dissout par la diffusion du gaz dans l'eau porale de la roche hôte, une phase gazeuse distincte se formera. Dans une roche hôte telle que le COx totalement saturée en eau, le déplacement de l'eau par la phase gazeuse ne peut se faire via des mécanismes visco-capillaires. Des études expérimentales ont mis en évidence que la percolation des gaz à travers l'argilite saturée peut se produire par des voies préférentielles, très instables et partiellement réversibles, accompagnées d'une dilatation locale de l'espace poral (Cuss et al., 2014). Si la pression de la phase gazeuse atteint un certain seuil, dépassant les limites de contrainte supportées par le COx, des fractures peuvent apparaître. Il a été néanmoins évalué que de telles pressions ne seront pas atteintes dans le cadre du projet de stockage Cigéo (ANDRA, 2005a), notamment grâce aux dispositions prises pour que la pression de gaz ne provoque pas de fracturation (scelllements passant aux gaz...).

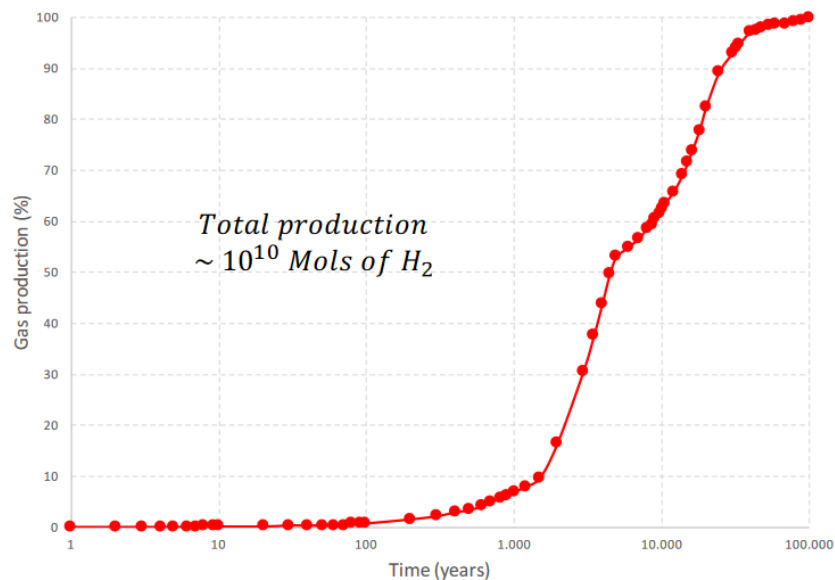


Figure 5 : Production de gaz dihydrogène post-fermeture sur 100 000 ans (Deptulski, 2021)

Lors de la période post fermeture, il est donc attendu une première phase de diffusion des gaz produits sous forme dissoute avant un transport advectif possiblement via des chemins dilatants. Le COx présente des caractéristiques avantageuses pour répondre à la problématique de la création de gaz et c'est ce qui sera exposé dans la partie suivante.

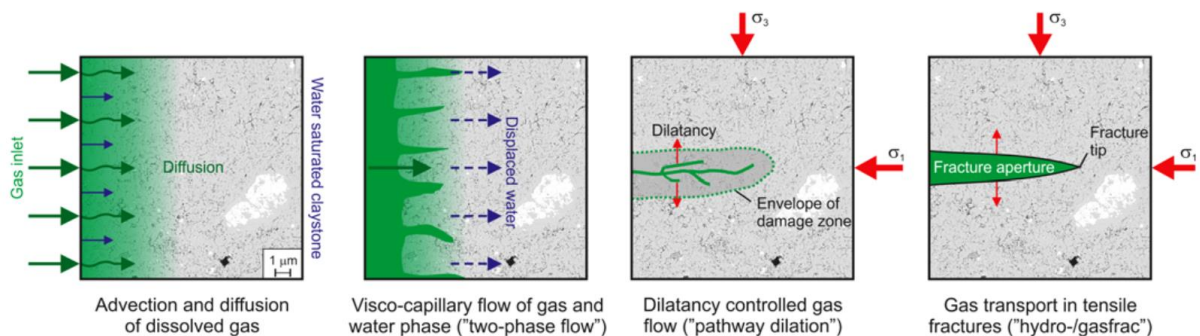


Figure 6 : Les différents mécanismes de transport de gaz au sein du Callovo-Oxfordien (Cuss et al., 2014)

1.2 Le Callovo-Oxfordien, l'argilite et ses propriétés.

Le choix du site de stockage géologique est dépendant du respect d'un certain nombre de critères prédéterminés pour assurer la sécurité nécessaire à une telle installation. La formation Callovo-Oxfordienne (COx), dont l'origine remonte au Jurassique et est vieille de plus de 150 millions d'années, est actuellement étudiée pour le projet Cigéo. Le site d'étude est situé entre les départements français de la Haute-Marne et de la Meuse, dans l'est du bassin parisien. Dans cette zone choisie par l'Andra pour le stockage, la couche du COx présente une épaisseur moyenne de 150 mètres et se retrouve à une profondeur d'environ 500 m (ANDRA, 2005a). La Figure 7 illustre le relevé géologique de la zone d'étude.

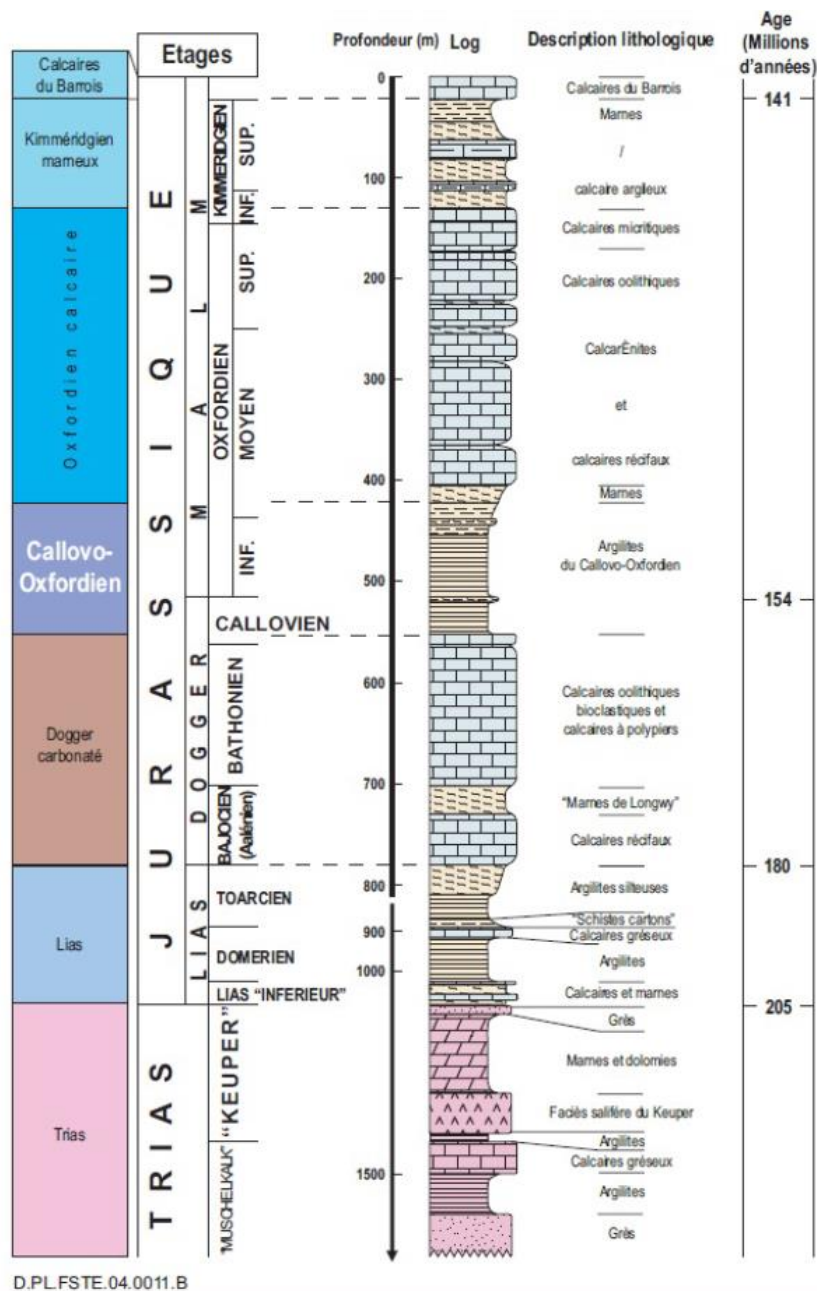


Figure 7 : Organisation verticale du Callovo-Oxfordien à l'aplomb du site de Meuse/Haute Marne (ANDRA, 2005a)

Concernant son origine sédimentaire, le Callovo-Oxfordien est une formation argileuse rigide et profonde. Elle est composée principalement de carbonates, de minéraux argileux et de tectosilicates (Cariou, 2010). D'autres composants peuvent être présents comme de la matière organique (2 à 3 %) ou de la pyrite par exemple. Cette composition peut varier selon les sous-couches mais très peu longitudinalement. La microstructure du COx est illustrée par la Figure 8 à l'aide d'une image acquise par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi qu'une version segmentée de chaque composant présent. Les carbonates, principalement la calcite, varient entre 22% et 37% du volume total et sont responsables de la stabilité chimique du milieu, du fait qu'il soit en équilibre chimique constant avec le dioxyde de carbone dissous dans l'eau tout en régulant le pH du milieu (Cariou, 2010). Les minéraux argileux représentent entre 20% et 50% du volume total et sont principalement composés d'aluminium et de silice (mais aussi K, O, Ca, Fe, Mg). Ces phyllosilicates sont en majorité présents sous forme d'illites et d'interstratifiés illite/smectite. On trouve aussi en plus faible quantité des kaolinites ou des chlorites. Les différences dans la nature des phases argileuses présentes vont jouer en particulier sur la capacité d'hydratation de l'espace interfoliaire (le caractère gonflant des smectites en opposition aux illites par exemple) et dans leur capacité d'échange ionique.

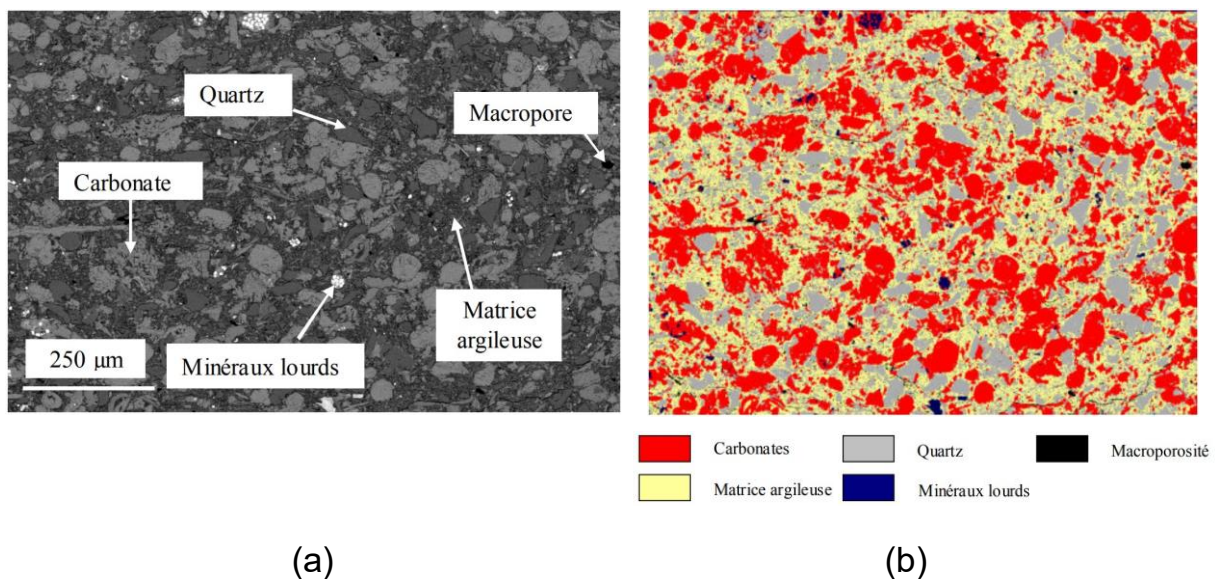


Figure 8 : Image MEB de la microstructure du COx (a) et image segmentée présentant chaque composant (b) (Robinet, 2008)

La matrice argileuse se présente en effet sous la forme d'un assemblage de feuillets qui ont des charges de surface négatives et peuvent retenir certains radioéléments importants présents dans les déchets radioactifs tels que le calcium, le césium, le magnésium, le sodium et le strontium (Cariou, 2010). C'est cette capacité de rétention ou de sorption, en lien avec les mécanismes d'échange ionique et de complexation de surface et sa faible perméabilité, qui vont permettre au COx de jouer le rôle d'une barrière naturelle. L'espace qui sépare les

feuillets est appelé porosité interfoliaire (ou microporosité) et mesure entre 1 et 2 nm. C'est également entre ces feuillets que les molécules d'eau peuvent être capturées. De façon schématique, on peut décrire ces feuillets comme empilés les uns sur les autres pour former des particules, cette dernière disposition de particules et l'espace en résultant (2-50 nm) est appelé porosité interparticulaire (ou mésoporosité). Pouvant se combiner séquentiellement, ces particules forment des agrégats, de sorte que la distance interagrégats (> 50 nm) forme la porosité entre les agrégats. Cette structure est décrite Figure 9.

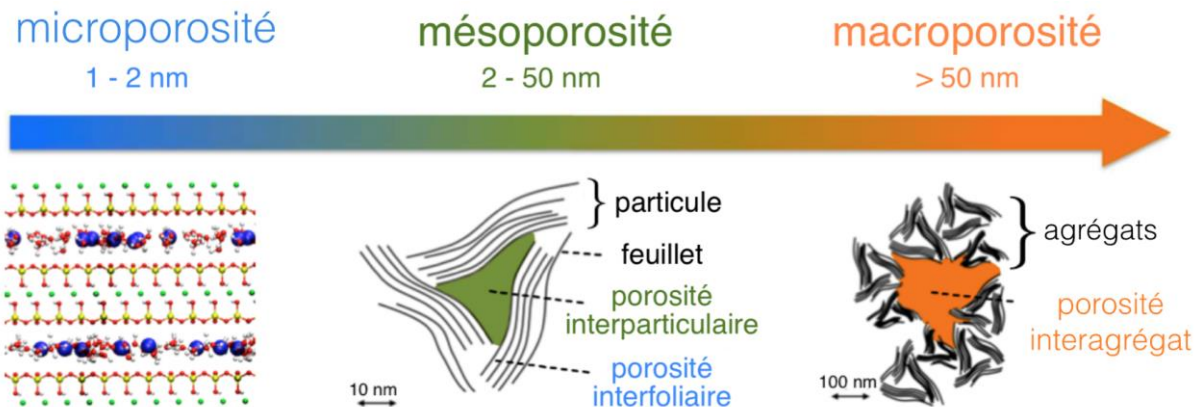


Figure 9 : Schéma représentatif des différents types de porosité dans les argiles. (Obliger, 2014)

Les tectosilicates représentent entre 10 % et 40 % du volume total de la roche et sont constitués principalement de feldspath et de quartz. Ces minéraux possèdent de bonnes propriétés de conduction thermique, nécessaire à l'évacuation de la chaleur émise par les déchets. De plus, ils confèrent une bonne résistance mécanique (rigidité) au COx et sont inertes à l'eau (Cariou, 2010). Du fait de leur caractère indéformable, la présence de ces particules minérales de taille supérieure à 50 µm peut favoriser la fissuration du matériau lors du séchage (Bauer-Plaindoux et al., 1998; Montes et al., 2004).

La porosité moyenne des argilites du COx est de l'ordre de 18% (ANDRA, 2005b). La Figure 10 présente la distribution de la taille des pores obtenue par un test d'intrusion au mercure ayant été complété par une adsorption d'azote. Les tailles de pores représentées indiquent une répartition d'environ 10 % de macropores, 86% de mésopores et 4% de micropores. Cette prédominance de la mésoporosité confère au COx un caractère hygroscopique, c'est-à-dire une capacité forte de rétention d'eau. L'importance des forces capillaires dans ce matériau, qui se traduit par des pressions d'entrée d'air élevées rendant la désaturation plus difficile, va jouer un rôle majeur dans la mise en place des chemins visco-capillaires dont nous discuterons par la suite. Le volume poral est ainsi constitué en un réseau complexe de mésopores et de micropores, permettant à l'eau de se déplacer en réponse aux gradients de pression imposés par les formations aquifères voisines. En revanche, ces

échanges sont dominés par une perméabilité très faible du matériau argileux, limitant ainsi la circulation d'eau à des valeurs de l'ordre de 0,01 à 0,1 mm/an (ANDRA, 2016, 2005b).

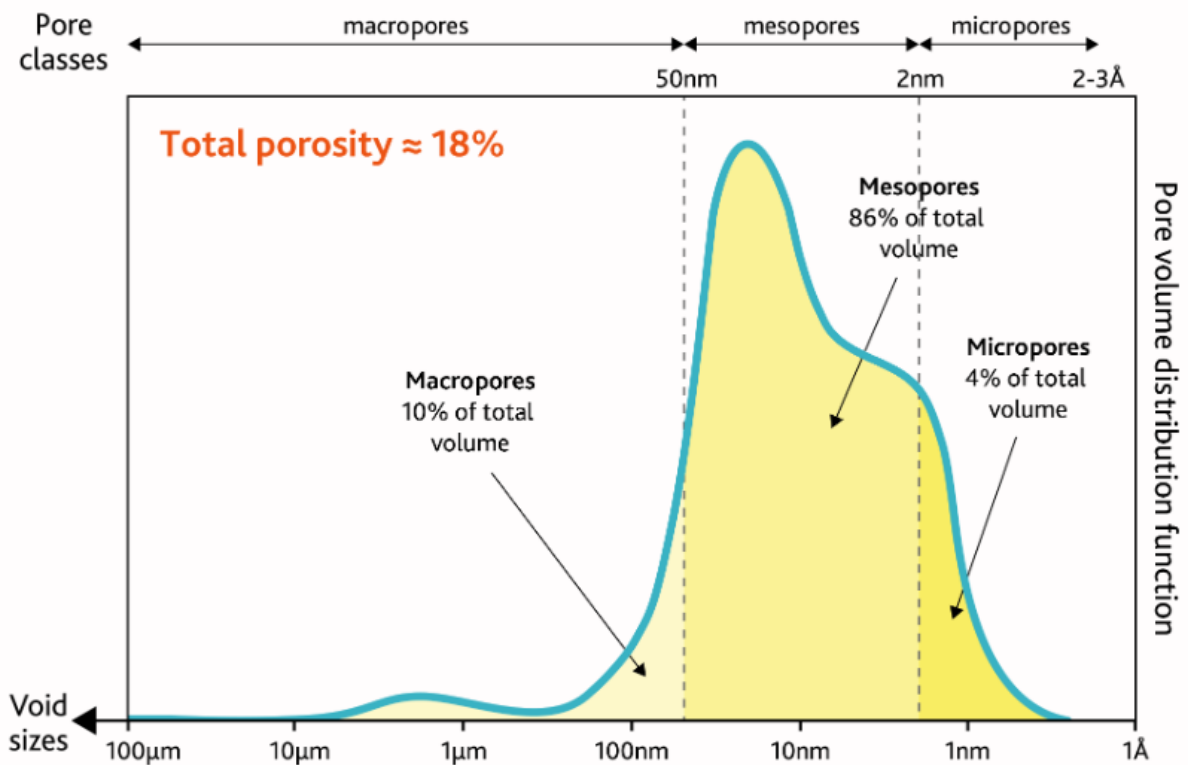


Figure 10 : Distribution de taille de pores réalisé par un test d'intrusion au mercure, complété par un test d'intrusion à l'azote. (Deptulski, 2021)

De nombreuses données décrivant le réseau poreux du COx de Meuse/Haute-Marne sont fournies dans la littérature, de ses caractéristiques intrinsèques comme de sa porosité ou de ses propriétés de transfert comme la perméabilité (ANDRA, 2005a; Cariou, 2010; Guillon, 2011; Middelhoff, 2020; Mohajerani, 2011).

Chapitre 2

Les couplages multiphysiques à l'échelle du pore en milieu nanoporeux

Les phénomènes physiques à l'étude seront présentés dans ce chapitre, en rapport avec mon objet d'étude : le COx. Après un rappel général sur les milieux poreux, trois sections développeront respectivement les phénomènes de transfert au sein d'un milieu poreux, les phénomènes mécaniques et les phénomènes électrocinétiques. Tout cela permettra de présenter les objectifs de cette thèse pour clore ce chapitre.

2.1. Comportement multi-échelle des milieux poreux.

Un milieu poreux se compose d'un assemblage de particules solides (la matrice solide), qu'elles soient consolidées ou non, ainsi que de vides (ou pores) pouvant être remplis par un ou plusieurs fluides. Dans le cas du stockage de déchets radioactifs, deux fluides sont à considérer : le gaz et l'eau poreuse. Le transfert de gaz s'effectue à travers un réseau interconnecté de pores, où les pores internes et fermés de la matrice sont traités comme faisant partie intégrante de celle-ci. La Figure 11 illustre un modèle en deux dimensions d'un milieu poreux, où la représentation de la matrice solide est discontinue, bien qu'elle demeure continue dans sa représentation en trois dimensions. Les milieux poreux sont généralement caractérisés au travers de différentes propriétés macroscopiques dont nous faisons un bref rappel ci-dessous.

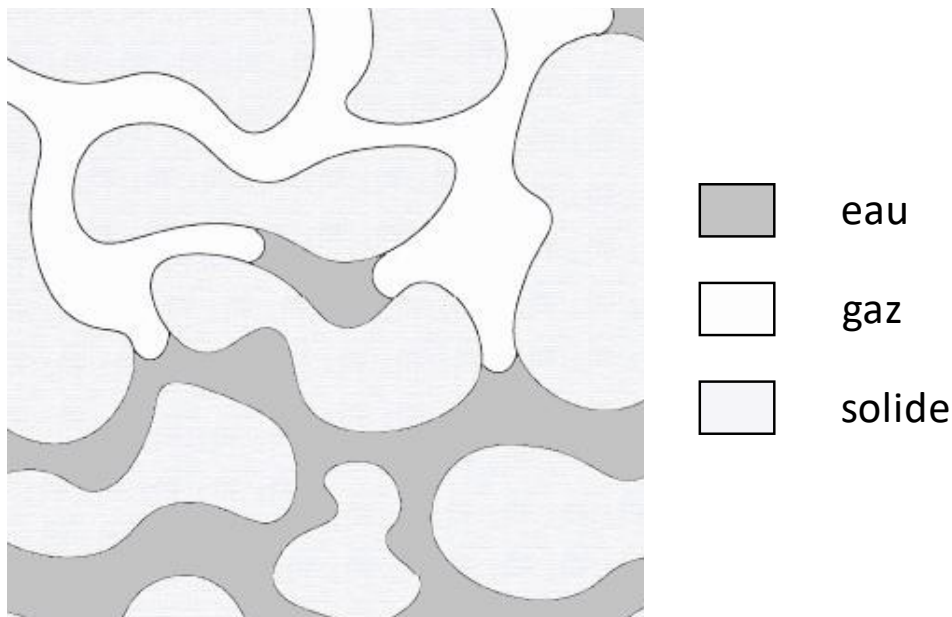


Figure 11 : Représentation d'un milieu poreux partiellement saturé.

On peut tout d'abord définir la porosité, notée ϕ , qui représente la proportion volumique des pores dans la matrice. Si V représente le volume total du milieu poreux et V_p le volume total de vide, on peut exprimer cela par :

$$\phi = \frac{V_v}{V} \quad (2.1)$$

En présence de différentes phases fluides (eau, gaz), on peut aussi définir la teneur en eau de la matrice poreuse, notée θ_l , comme le rapport du volume d'eau, V_l , sur le volume total du milieu poreux, V :

$$V_l = S_l \phi V = \theta_l V \quad (2.2)$$

Avec S_l la saturation en eau du milieu.

Si l'on désire aller plus loin dans la description du volume poral, on peut ensuite préciser la distribution des tailles de pores qui fait référence à la proportion de porosité en fonction des tailles de pores dans le matériau. Chaque pore possède en effet un diamètre représentatif différent, et l'on peut distinguer classiquement trois classes de pores, comme introduit précédemment dans le Chapitre 1 (cf. Figure 9). Les matériaux présentant une macroporosité très limitée comme le COx sont qualifiés d'hygroscopiques (diamètre < 1000 Å). Ces matériaux sont difficiles à désaturer en raison des faibles rayons de pores, qui ont tendance à retenir l'eau, ce phénomène étant attribué aux forces capillaires. La distribution de taille de pores du COx a été présentée Figure 10.

En ce qui concerne l'écoulement et le transfert de soluté à travers un milieu poreux, la perméabilité (k , en m^2) est associée aux transferts advectifs qui sont régis par un gradient de pression. En termes simples, la perméabilité reflète la facilité avec laquelle un fluide peut s'écouler à travers le matériau poreux. En présence de différentes phases (eau, gaz), les perméabilités relatives viennent compléter cette description. De même, la tortuosité τ influence le transfert par diffusion en représentant le chemin sinueux créé par la porosité, le long duquel une molécule va diffuser plus ou moins facilement.

La notion de transfert en milieux poreux implique nécessairement l'utilisation de paramètres de transfert et de lois capables de décrire de manière précise les débits de gaz ou d'eau observés. Il est donc crucial de détailler ces lois et d'expliquer leur origine. On voit toutefois d'ores et déjà que ces paramètres macroscopiques ou effectifs qui caractérisent les propriétés d'écoulement et de transport sont directement reliés aux caractéristiques microscopiques et à la topologie du matériau. La connectivité et la forme des pores sont ainsi des paramètres cruciaux. D'une part, la connectivité entre les pores, notamment avec des pores en bouteille ou en cul-de-sac, engendre une hystérésis dans les cycles de sorption-désorption. D'autre part, la forme générale d'un pore, introduit des conditions géométriques qui peuvent être plus ou moins propices aux transferts.

Les processus de changement d'échelle visent à répondre à ces questions en décrivant à une grande échelle de temps et d'espace le comportement de phénomènes étant connus à une échelle plus petite. Dans ce contexte, le milieu poreux est représenté par un milieu homogène équivalent, un processus appelé homogénéisation. Le changement d'échelle permet d'obtenir une description intrinsèque au milieu poreux et à la sollicitation étudiée, indépendamment des conditions limites. Cette méthode mettra en évidence un comportement macroscopique, des coefficients effectifs et des équations de bilan. Ce processus peut se faire par le biais de méthodes théoriques (méthode de prise de moyenne volumique, homogénéisation asymptotique,...), empiriques (qui ont donné lieu par exemple à l'obtention de la loi de Darcy) ou numériques (homogénéisation numérique des simulations à l'échelle inférieure).

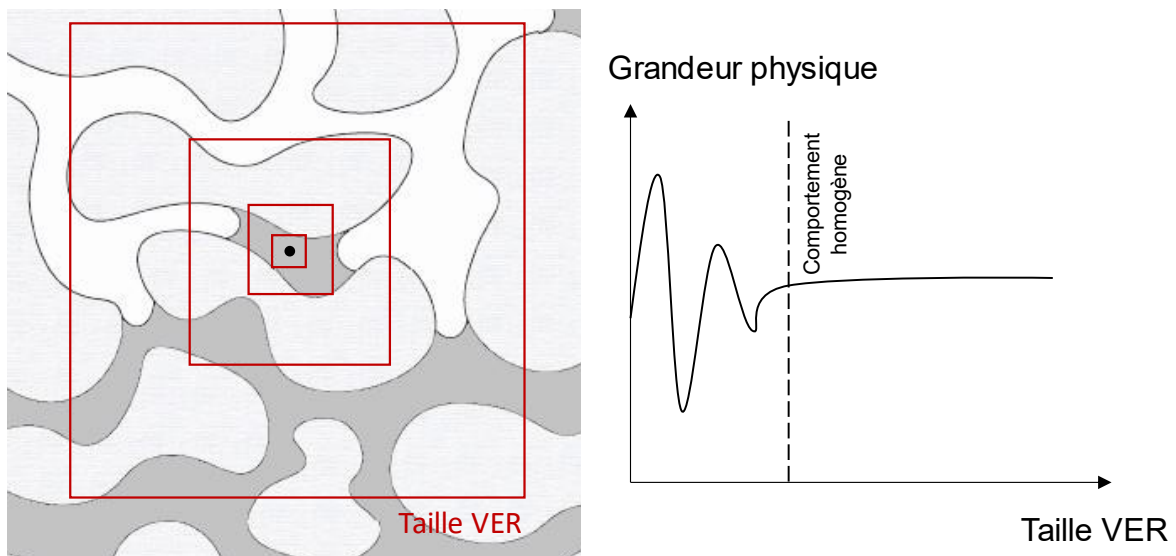


Figure 12 : Représentation du concept de volume élémentaire représentatif.

A l'échelle du milieu poreux, les propriétés physiques comme la température, la densité, la pression gazeuse, ou la pression liquide doivent alors être vues comme des grandeurs moyennées. Ces grandeurs n'ont de sens que si l'on considère non pas un point particulier du milieu poreux, mais un volume. Elles peuvent être définies sur le volume global du milieu poreux V ou uniquement une sous partie (par exemple, le volume poral). Une grandeur physique telle que la pression des gaz n'est ainsi définie que sur le volume V_g occupé par le gaz dans le volume total V . On parle alors de moyenne intrinsèque. L'équation (2.3) présente, sur un volume V_g , la moyenne volumique d'une grandeur physique quelconque :

$$\langle P_g \rangle = \frac{1}{V_g} \iiint_{V_g} P_g dV \quad (2.3)$$

De manière similaire, les flux sont moyennés sur l'ensemble du volume. L'équation (2.4) illustre la moyenne du flux molaire de la phase gazeuse, $\langle J_g \rangle$ (NB : on utilisera dans ce document une notation en gras pour représenter les vecteurs) :

$$\langle J_g \rangle = \frac{1}{V} \iiint_{V_g} J_g dV \quad (2.4)$$

La représentation macroscopique d'un milieu poreux est en outre intimement liée au concept de Volume Élémentaire Représentatif (VER). Le choix de la moyenne peut en effet dépendre de la dimension du volume pris en compte si ce critère n'est pas respecté, comme illustré dans la Figure 12.

Il est donc crucial que la dimension du VER soit adéquate, devant être suffisamment grande pour éliminer les variations locales, telles qu'observées sur la Figure 11, tout en restant suffisamment petite pour permettre la séparation d'échelles (le VER doit être petit par rapport à la taille totale du massif ou de l'échantillon). La limite du VER doit répondre à ces critères. Cependant, si les fluctuations persistent même pour une taille de volume élémentaire importante, cela suggère que le milieu n'est pas homogénéisable.

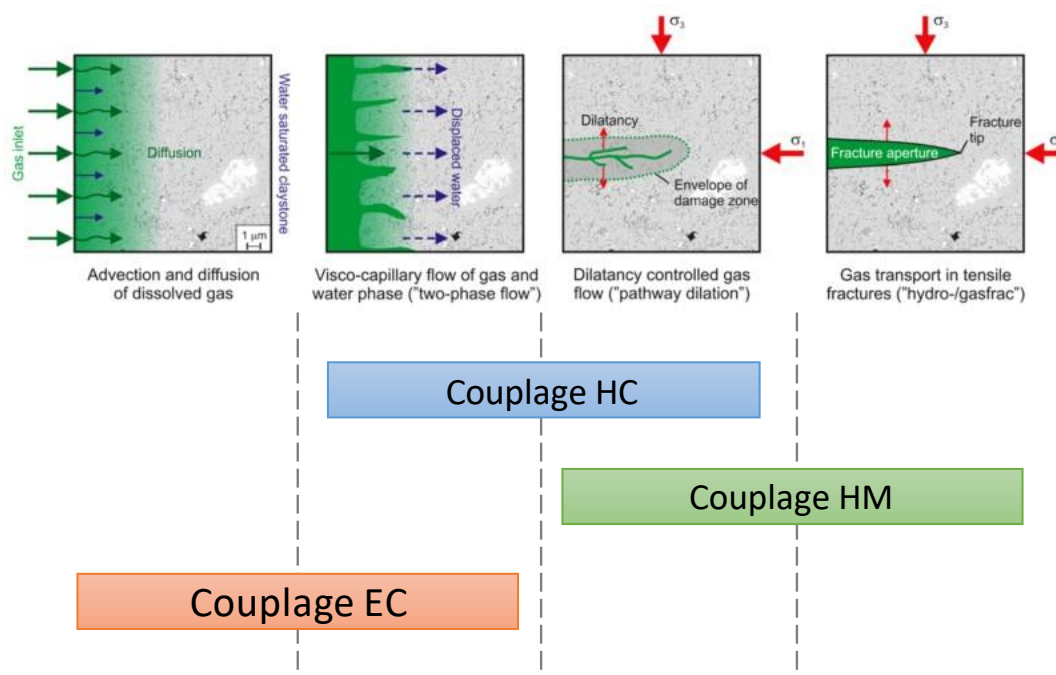


Figure 13 : Domaine d'expression des différents couplages étudiés par rapport aux régimes de transport de gaz attendus lors du stockage.

Ce processus de changement d'échelle peut se révéler toutefois extrêmement complexe en raison des couplages physiques (multi-échelle ou non) mis en jeu. Les lois d'état

deviennent alors interconnectées et les propriétés effectives dépendent de manière complexe et non linéaire d'un grand nombre de paramètres. C'est typiquement le cas lorsqu'on souhaite prédire la migration des gaz au sein du COx à proximité ou loin des alvéoles de stockage (comportement champ proche ou champ lointain). A titre d'exemple, la loi de Darcy fait le lien pour un milieu poreux isotrope et homogène entre la vitesse d'écoulement moyenne du fluide $\langle v_g \rangle$, la viscosité du fluide μ , la perméabilité du milieu k et le gradient de pression ∇P à travers un milieu poreux tel que :

$$\langle v_g \rangle = -\frac{k}{\mu} \nabla P \quad (2.5)$$

Ici, la viscosité du fluide est bien connue. Dans le cadre de l'application au COx, la perméabilité effective mesurée en laboratoire dans le cadre d'un essai en conditions triaxiales ou en condition *in situ* va varier sous l'effet de la formation des pores dilatants (et donc des couplages HydroMécanique ou HM) ou sous l'effet de l'autocolmatage (couplage HydroChimique ou HC). En conditions multiphasiques, les perméabilités relatives peuvent aussi évoluer de manière complexe pour des saturations proches de 1.

Les couplages multiphysiques complexes mis en jeu dans ces milieux nanoscopiques introduisent une évolution fortement couplée et non linéaire de ces grandeurs. Ces différents mécanismes de couplage sont susceptibles d'être significatifs dans la façon dont le gaz va être transporté dans la roche, et par extrapolation les radioéléments. La Figure 13 présente de manière schématique le domaine d'expression des couplages étudié en fonction des régimes d'écoulement : le couplage électrocinétique, le couplage hydromécanique et le couplage hydrochimique avec l'évaporation.

Notamment, les écoulements visco-capillaires ne peuvent pas se mettre en place sans couplage dans le COx, l'ordre de grandeur des pressions de gaz maximales attendues (12MPa, seuil au-delà duquel le gaz va pourrait commencer à fracturer l'argilite) étant inférieur à la pression nécessaire pour l'invasion des tailles des pores minimales permettant la connectivité (de l'ordre de quelques nanomètres). Si l'hypothèse de mise en place de pores dilatants (déformation essentiellement élastique des parois du pore générée par les variations de contraintes effectives) sous l'effet des couplages HM est celle essentiellement mis en avant par l'ANDRA, une autre solution est possible : une évaporation des films d'eaux et des ménisques piégés dans les seuils de pore. Nous avons représenté Figure 14 ces deux modes de mise en place des écoulements visco-capillaires : soit une évaporation permettant la migration de gaz entre deux macropores, soit une dilatation des seuils de pore en raison de la surpression dans la phase gaz.

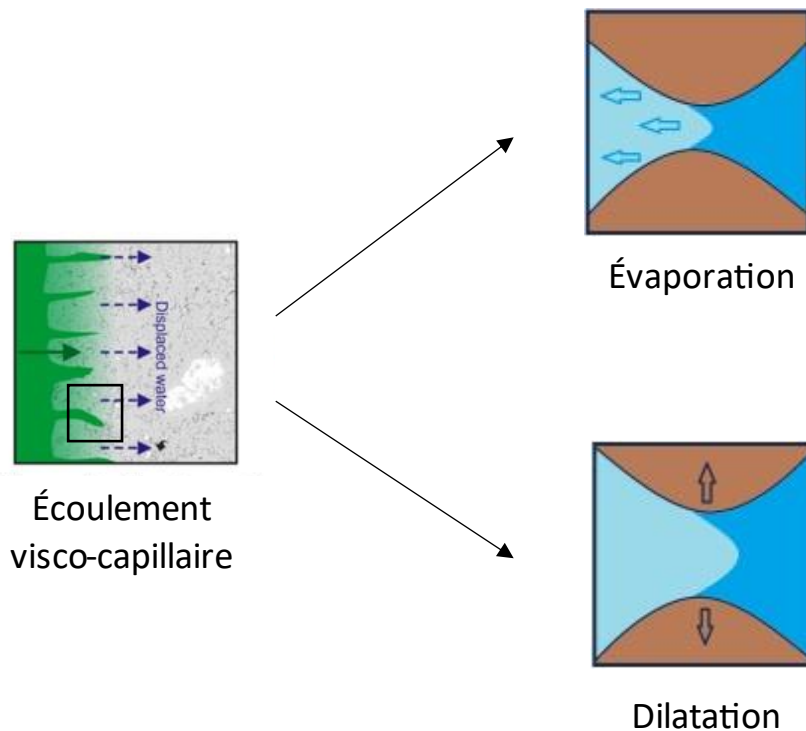


Figure 14 : Possibilité de phénomènes couplés entraînant l'accès aux plus petits pores pour l'écoulement visco-capillaire du gaz.

Ainsi, des simulations à l'échelle du pore peuvent servir à mieux appréhender l'importance et prévalence des différents phénomènes à l'échelle de du pore responsables du comportement macroscopique du milieu (la perméabilité), d'autant plus pour un matériau difficilement observable à l'échelle du pore quand ceux-ci sont nanométriques. Dans la suite, nous présenterons de manière détaillée les différents couplages en jeu aux échelles des pores. Précisons que nous nous focaliserons ici sur les couplages étudiés par la suite et que d'autres couplages (e.g., thermique, géochimique), bien qu'importants, ne seront pas discutés ici. Nous commencerons tout d'abord par un bref rappel des processus d'écoulement et de transport en milieu poreux à l'échelle des pores.

2.2 Description des processus de transfert locaux en milieu poreux

2.2.1. Écoulement

L'équation dynamique de l'écoulement d'un fluide visqueux résulte du principe fondamental de la dynamique appliqué au bilan local de quantité de mouvement, ce qui correspond à l'équation de Navier-Stokes. Dans le cas général, cette équation peut être exprimée comme suit :

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \text{div} \bar{\bar{\tau}} + \mathbf{F} \quad (2.6)$$

où ρ est la densité du fluide, \mathbf{v} est le champ de vitesse du fluide, t est le temps, P est la pression, $\bar{\tau}$ est le tenseur des contraintes visqueuses, \mathbf{F} est le terme source (vecteur gravité). $\frac{d}{dt}$ est la dérivée particulaire.

Cette équation représente l'équilibre entre les forces de pression, les forces visqueuses et les forces de gravité dans le fluide. Elle est un élément essentiel de la mécanique des fluides pour décrire le comportement des fluides visqueux en mouvement. Au premier terme de l'équation, nous observons la quantité d'accélération qui détaille le bilan de quantité de mouvement, tandis qu'au second terme figurent les forces appliquées à l'élément de volume unitaire. Les fluides visqueux newtoniens se distinguent par un tenseur de contrainte $\bar{\tau}$, directement lié de manière linéaire au gradient tensoriel de la vitesse $\nabla\mathbf{v}$. Cette corrélation peut être interprétée comme une loi de comportement. Ainsi, la somme des contraintes visqueuses est formulée comme suit :

$$\text{div } \bar{\tau} = \mu \Delta \mathbf{v} \quad (2.7)$$

avec la viscosité dynamique du fluide μ exprimée en Pascals-seconde (Pa·s) Il faut rappeler ici également le nombre de Reynolds en tant que mesure de l'impact de l'inertie dans les écoulements. Le nombre de Reynolds est classiquement défini comme suit :

$$Re = \frac{\rho \mathbf{v}_{ref} d_{ref}}{\mu} \quad (2.8)$$

Il intervient lors de la représentation adimensionnelle de l'équation de la dynamique. Pour ce faire, chaque variable, incluant les opérateurs de dérivation, est substituée par la variable adimensionnelle désignée par le l'exposant '. Cette substitution est réalisée en multipliant chaque variable par la combinaison appropriée de trois grandeurs de référence : ρ (kg m⁻³) pour la masse volumique du fluide considéré, d_{ref} (m) comme longueur caractéristique, et \mathbf{v}_{ref} (m s⁻¹) pour la vitesse. Ainsi, l'équation dynamique prend une forme adimensionnelle :

$$\frac{d\mathbf{v}'}{dt'} = -\nabla P' + \frac{1}{Re} \Delta \mathbf{v}' + \mathbf{F}' \quad (2.9)$$

Avec $t' = t \mathbf{v}_{ref} / d_{ref}$, $P' = P / \rho \mathbf{v}_{ref}^2$, etc. Cette formulation permet de comparer les contributions relatives de chaque terme de l'équation dynamique dans lesquels la vitesse apparaît. À mesure que Re diminue, la force de viscosité prédomine par rapport au terme inertiel. Pour des écoulements à inertie négligeable, la limite dépend de la géométrie de l'écoulement et est évaluée, en fonction de la configuration des canaux d'écoulement, dans la plage entre $Re = 0.1$ et $Re = 1$.

Par ailleurs, les mouvements au sein des milieux poreux sont généralement d'une ampleur suffisamment réduite, et ils se produisent dans des conduits de dimensions assez restreintes (et ce sera particulièrement le cas ici), de sorte que le terme inertiel mentionné dans le premier élément de l'équation (2.5) peut être considéré comme négligeable en comparaison de la somme des contraintes visqueuses. Ces situations caractérisent les écoulements à faible nombre de Reynolds. Dans de telles circonstances, l'équation dynamique adopte la configuration de Stokes :

$$-\nabla P = \mu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F} \quad (2.10)$$

où les champs des forces extérieures \mathbf{F} , habituellement contenant la gravité, peuvent être inclus ou exclus en fonction des besoins spécifiques de l'application. Cependant, pour les écoulements en milieu poreux, la distance de référence, d_{ref} pour l'évaluation du nombre de Reynolds est le "diamètre" des pores, qui peut présenter, comme mentionné précédemment, une distribution très étalée. Quant à la vitesse de référence \mathbf{v}_{ref} , censée représenter l'ordre de grandeur de la vitesse locale dans "un pore", elle est encore plus difficile à évaluer. Ainsi, le critère du nombre de Reynolds n'est pas toujours facilement applicable pour les milieux poreux caractérisés par une large distribution de tailles de pore. On se fie d'avantage aux résultats macroscopiques qui démontrent que la conséquence directe de l'hypothèse d'inertie négligeable (donc la validité de la loi de Darcy) est largement confirmée dans des situations courantes.

Pour résoudre les questions liées aux flux, notamment au sein des matériaux poreux, il est nécessaire d'ajouter à l'équation dynamique l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \mathbf{v} = 0 \quad (2.11)$$

Le couplage de ces deux équations de conservation sera essentiel pour résoudre les problèmes d'écoulement et de transport en milieu poreux. A cette équation d'écoulement vient s'ajouter des conditions limites (et initiales) permettant de clore le système. En particulier, la condition d'adhérence du fluide aux parois solides (ou de glissement dans le cas de pores nanométriques, cf. 2.3.2), entraînant l'annulation de la vitesse sur les parois immobiles, jouera un rôle crucial dans l'établissement du profil d'écoulement.

2.2.2. Transport d'espèces par advection-diffusion

La diffusion homogène en phase gazeuse est généralement examinée à travers le prisme de la théorie cinétique des gaz, qui représente l'apogée de la mécanique statistique. Le moteur de la diffusion isotherme dite "pure", d'un point de vue moléculaire, est le gradient de la

concentration volumique n_k (en moles par mètre cube) des molécules appartenant à différentes espèces constitutives du gaz. On qualifie la diffusion de "pure" lorsque la concentration totale de molécules, n , est uniforme. En considérant l'équation d'état des gaz parfaits et des mélanges, on peut alors écrire :

$$P_g = nRT \quad (2.12)$$

$$P_k = n_k RT = \frac{\rho_k RT}{M_k} \quad (2.13)$$

avec P_k la pression partielle par espèce k dans le gaz, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, ρ_k la masse volumique par espèce k dans le gaz, M_k la masse molaire par espèce k dans le gaz.

Cela se traduit, sous des conditions isothermes, par une pression totale uniforme. Par la suite, nous allons principalement nous pencher sur le cas de la diffusion binaire, où la phase gazeuse est constituée de deux composants (dans notre cas, la vapeur d'eau et les gaz de corrosion qui seront assimilés à un seul composant). Les densités de flux molaires (en moles par mètre carré par seconde) sont définies par :

$$\mathbf{g}_k = n_k \mathbf{v}_k = \frac{\mathbf{j}_k}{M_k} \quad (2.14)$$

La description de la diffusion binaire isotherme sous une pression uniforme est formulée par :

$$\mathbf{g}_1 = -D_{12} \nabla n_1, \quad \mathbf{g}_2 = -D_{21} \nabla n_2 \quad (2.15)$$

La théorie cinétique prédit, et cela a été confirmé par l'expérience, que les coefficients de diffusion D_{12} et D_{21} (en mètres carrés par seconde) sont équivalents et sont indépendants de la composition du fluide. Les formulations des deux flux sont totalement symétriques. Elle fournit également des indications sur la variation du coefficient de diffusion en fonction de la pression gazeuse et de la température :

$$D_{12} \propto \frac{T^{3/2}}{P_g} \quad (2.16)$$

De manière expérimentale, l'exposant de la température semble être plus proche de 1,88 (Daïan, 2014).

En substituant la concentration molaire par la concentration massique $\rho_k = n_k M_k$, une autre formulation équivalente peut être suggérée :

$$\mathbf{j}_1 = -D_{12} \nabla \rho_1, \quad \mathbf{j}_2 = -D_{21} \nabla \rho_2 \quad (2.17)$$

Ces diverses formulations sont communément désignées sous le nom de loi de Fick, indépendamment du gradient choisi comme moteur.

L'utilisation des flux molaires pour exprimer les lois de la diffusion soulève des interrogations. Le flux molaire total est la somme des flux molaires qui le constitue. Il est possible de lui attribuer une vitesse d'ensemble \mathbf{u}_g qui représente la moyenne pondérée des vitesses des constituants par les concentrations molaires n_k . Cependant, dans l'équation de conservation de la masse, dans l'équation de la dynamique, et pour la formulation du comportement visqueux newtonien dans la définition du tenseur de déformation, la vitesse d'ensemble du gaz \mathbf{v}_g apparaît. Cette vitesse barycentrique est pondérée par les masses volumiques ρ_k .

Il en découle, en particulier, que dans le cas de la diffusion "pure", la vitesse \mathbf{u}_g est nulle, mais ce n'est pas le cas pour la vitesse \mathbf{v}_g . Ainsi, dans la diffusion pure, il pourrait y avoir un mouvement d'ensemble, au sens du transport de la masse, malgré l'uniformité de la pression. Formuler de manière entièrement cohérente les lois des phénomènes impliquant à la fois la diffusion et le mouvement d'ensemble, relevant du principe de la dynamique, semble donc être un défi. Dans ce contexte, on propose l'expression suivante du flux molaire du composant 1 :

$$\frac{J_1}{M_1} = n_1 \mathbf{u}_g - D_{12} n \nabla \frac{n_1}{n} \quad (2.18)$$

Ou:

$$J_1 = \rho_1 \mathbf{u}_g - D_{12} \rho_1 \frac{P_g}{P_1} \nabla \frac{P_1}{P_g} \quad (2.19)$$

en utilisant l'expression symétrique pour le composant 2. L'inconvénient de cette formulation réside dans l'introduction d'une vitesse d'ensemble \mathbf{u}_g différente de celle présente dans l'équation dynamique. Même en se limitant à la version de Stokes de cette équation, la vitesse \mathbf{v}_g apparaît dans le terme de viscosité. Afin d'obtenir un ensemble d'équations constitutives pratique dans le contexte de la modélisation des transferts en milieu poreux, on adopte la formulation suivante :

$$J_1 = \rho_1 \mathbf{v}_g - D_{12} \rho_g \nabla \frac{\rho_1}{\rho_g}, \quad J_2 = \rho_2 \mathbf{v}_g - D_{12} \rho_g \nabla \frac{\rho_2}{\rho_g} \quad (2.20)$$

Le terme advectif est représenté par la vitesse d'ensemble \mathbf{v}_g , dont le gradient moteur est déterminé par la pression selon l'équation dynamique. Il est important de noter que la

fraction massique du constituant est considérée comme le gradient moteur de la diffusion, contrairement à la fraction molaire indiquée par la théorie cinétique des gaz.

L'équation de conservation de la masse pour chaque constituant est formulée selon la structure (2.8), excluant toute source volumique, et est appliquée à la concentration massique ρ_k du constituant k . Il convient de noter que, généralement, en accord avec (2.14), la densité de flux se constitue d'une part du terme advectif, et d'autre part du terme diffusif :

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_k = 0 \quad (2.21)$$

La condition aux parois est différente de celle qui s'applique à l'écoulement visqueux. Le flux advectif s'annule à la paroi solide immobile car la vitesse d'ensemble est nulle. En ce qui concerne le flux diffusif, il est soumis à une condition moins contraignante : il lui est simplement interdit de traverser la paroi, c'est-à-dire que le vecteur \mathbf{J}_k est tangent à celle-ci lorsqu'elle est immobile. A l'interface entre deux phases (mais comportant la même espèce i) en revanche, on observe une égalité des flux et des potentiels chimiques. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le paragraphe 2.3.1.

2.2.3. Phénomènes d'interface multiphasique

Chaque élément d'une surface microscopique découpée à l'interface entre les deux fluides occupant l'espace poreux doit maintenir un équilibre mécanique en raison des forces de tension interfaciale agissant sur son périmètre ainsi que des forces de pression qui agissent de part et d'autre de sa surface. Dans le cas où un solide S est en contact avec un liquide L et un gaz G (les mêmes principes s'appliquant si G est un autre liquide), à l'équilibre, la somme des forces agissant au niveau de l'interface des trois phases s'annule. En projetant ces forces sur le plan de la surface du solide, on peut donc formuler l'équation suivante connue sous le nom de loi de Young :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} \quad (2.22)$$

avec γ_{SL} la tension de surface entre la phase solide et liquide, γ_{LG} la tension de surface entre la phase liquide et gaz et γ_{SG} la tension de surface entre la phase solide et gaz. θ est l'angle de contact tel qu'illustré sur la Figure 15.

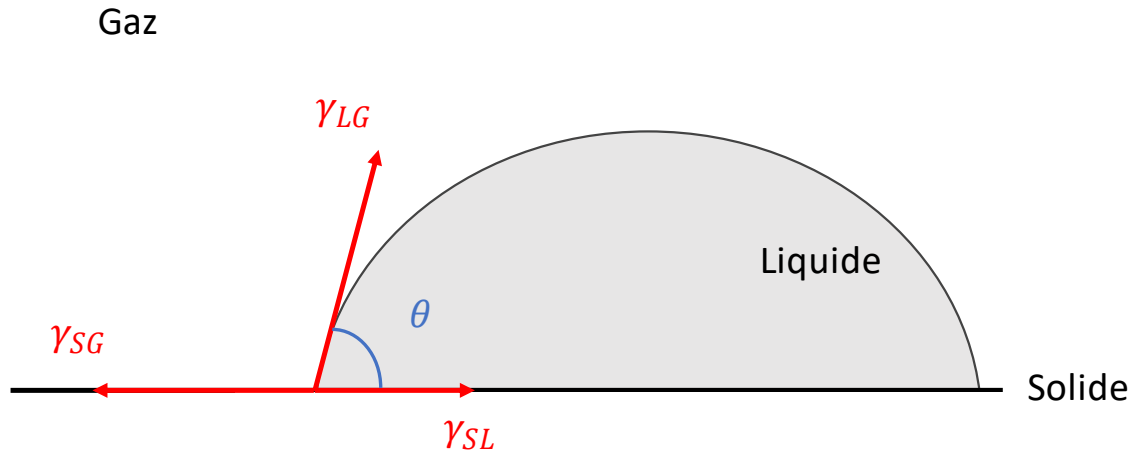


Figure 15 : Équilibres d'un liquide au contact d'un solide.

La Figure 16 illustre l'équilibre d'une interface cylindrique s'appuyant tangentiellement sur les parois d'une fissure à parois planes parallèles. Il existe un autre cas simple : celui d'une interface hémisphérique s'appuyant tangentiellement sur un pore cylindrique. De manière plus générale, une interface capillaire est inévitablement une surface courbe, avec une courbure constante. La concavité est toujours orientée en direction du fluide non mouillant (c'est-à-dire le fluide ayant la plus forte tension de surface avec la paroi solide), sans quoi il n'est pas possible de maintenir l'angle de mouillage au contact des parois solides, et le fluide mouillant sature l'espace poreux. Lorsque la courbure interfaciale n'est pas nulle, une différence de pression existe de part et d'autre de l'interface. La pression dans le fluide mouillant d'indice m est inférieure à celle qui règne dans le fluide non-mouillant d'indice n . Cette condition est exprimée par la loi de Laplace :

$$P_c = -\Psi = P_n - P_m = \frac{\gamma}{R_c} \quad (2.23)$$

Où γ désigne la tension de surface et R_c désigne le rayon de courbure. La disparité entre les pressions respectives, $P_c = P_n - P_m$, est désignée comme la pression capillaire. Dans la plupart des applications abordées ultérieurement, il sera plus pratique de définir la quantité opposée, notée Ψ , qui est négative, et qu'on désignera sous le nom de potentiel capillaire. Cette dépression, exprimée parfois en colonne d'eau, est également connue sous le terme de suction selon les termes employés par les physiciens des sols.

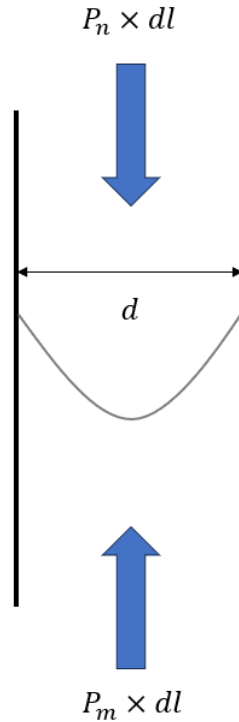


Figure 16 : Interface capillaire cylindrique ($R_c = d/4$)

La courbure $1/R_c$ en un point d'une surface se définit comme la somme algébrique des courbures des intersections de la surface avec deux plans étant orthogonaux et contenant la normale. Pour une surface sphérique s'appuyant sur un cylindre de diamètre d , la courbure est $d/4$ et le rayon de courbure $R_c = d/4$. Cette relation est utilisée dans le cas où l'on prend en considération les pores cylindriques. On peut alors formuler la loi de Laplace comme suit :

$$P_c = -\Psi = P_n - P_m = \frac{\gamma}{R_c} = \frac{4\gamma}{d} \quad (2.24)$$

Pour des pores prenant la forme de deux parois planes, avec une ouverture notée d , l'interface prend la forme d'un cylindre de diamètre d , deux fois moins courbée qu'une sphère de même diamètre. Le rayon de courbure est alors deux fois plus grand, soit $d/2$, conformément à la relation : $R_c = d/2$.

Lorsqu'un tube capillaire est immergé dans un liquide, la déformation de la surface près de ses parois entraîne une différence de niveau du liquide à l'intérieur du capillaire par rapport à celui du récipient. En supposant que les effets capillaires dominant dans le tube, on peut considérer que la pression du liquide est uniforme sur toute la surface du ménisque. La pression liquide au niveau de la courbure est alors :

$$P_m = P_{atm} - P_c = P_{atm} - \rho_m g h \quad (2.25)$$

On a donc une différence de hauteur entre le ménisque et le niveau d'eau dans le récipient tel que :

$$h = \frac{P_c}{\rho_m g} \quad (2.26)$$

L'eau est en contact avec l'air à la pression atmosphérique ambiante dans la configuration généralement considérée, notamment par les physiciens des sols. Le maintien du liquide présent dans l'espace poral à une pression plus basse que la pression gazeuse ambiante résulte de la courbure à l'interface. Dans des pores très étroits, caractérisés par des courbures d'interface élevées, la loi de Laplace indique qu'il peut être maintenu dans un état de traction. Un état tel que celui-ci peut persister sans entraîner la vaporisation en raison du confinement dans l'espace poreux. Nous verrons par la suite le cas des milieux nanoscopiques.

2.3 Aspects nanoscopiques spécifiques

Comme tout système thermodynamique, un système multiphasique eau-air dans un capillaire droit va tendre vers un équilibre stable. On s'attend alors à ce que les transferts d'énergie et de masse à travers l'interface soient équivalents de manière à s'annuler. On s'intéresse notamment à l'équilibre thermodynamique, soit l'égalité des potentiels chimiques. A l'échelle mésoscopique, ces équilibres peuvent toutefois être altérés. La définition de certaines grandeurs classiquement admises telles que la tension superficielle et le potentiel chimique devient nettement plus complexe pour des systèmes nanométriques et c'est ce que nous présenterons dans cette section.

2.3.1. Drainage hyper-lent.

La mise en place des écoulements diphasiques eau/gaz dans le contexte de la désaturation du CO_x suite à l'entreposage des déchets radioactifs présente deux particularités remarquables : (i) des vitesses d'écoulements extrêmement lentes en raison du taux de production très faible du gaz au niveau des colis de déchets et (2) une migration du gaz dans des conditions de saturation très élevées (supérieures à 95%). Ce régime d'écoulement est dit « drainage hyperlent » (Lefort et al., 2012). Les valeurs du nombre capillaire ($Ca = v\mu/\gamma$) pour de telles conditions sont en effet extrêmement faibles (de l'ordre de $10^{-13} - 10^{-14}$) correspondant à un régime de digitation capillaire, non simulable par une approche continue classique, si l'on se base sur une interprétation directe du diagramme de phase issu des travaux de (Lenormand et al., 1988) Lenormand et al. (1988). (Lefort, 2014) a étudié ce processus à travers une approche théorique issue de la théorie de la percolation d'invasion par gradient (IPG) (Xu et al., 1998; Yortsos et al., 1997), et d'autre part par l'intermédiaire de simulations sur réseau de pores. Il a ainsi montré que les limites des régimes, initialement

estimées par Lenormand et al., doivent être recalculées indiquant que le déplacement du gaz en drainage hyperlent se stabilise après une certaine distance et devient donc compatible avec le modèle diphasique classique. Ses résultats ont aussi souligné l'enjeu crucial de paramétrisation d'un tel modèle, soit la courbe de rétention et la perméabilité relative au gaz dans la gamme des très fortes saturations en fluide mouillant.

Des résultats expérimentaux en nanofluidique ont aussi souligné une physique du déplacement différente que ce soit en conditions d'imbibition ou de drainage avec par exemple la formation de bulles de gaz durant le phénomène d'invasion (Chauvet et al., 2012; Duan et al., 2012; Naillon et al., 2017).

2.3.2. L'effet Kelvin.

Dans cette section, nous nous penchons sur le scénario où l'espace poral est partagé entre un liquide et un gaz. Il s'agit de deux phases supposées immiscibles, et tout ce qui a été abordé précédemment concernant la capillarité s'applique donc à cette configuration. Le liquide est considéré comme mouillant par rapport à la surface solide de l'espace poral, avec une uniformité de l'angle de contact, potentiellement égal à zéro dans la limite où le liquide est parfaitement mouillant. Ainsi, dans ce paragraphe, nous remplaçons respectivement par l pour liquide et g pour gaz les indices m et n (pour mouillant et non mouillant). La loi de Laplace peut alors être formulée comme suit :

$$P_c = -\Psi = P_g - P_l = \frac{\gamma}{R_c} \quad (2.27)$$

De plus, le liquide est considéré comme volatil (s'évapore facilement) et, pour l'instant, chimiquement pur, caractérisé thermodynamiquement par un état d'équilibre reliant la température et la pression de vapeur saturante, notée $P_{vs}(T)$. Le cas d'un liquide composé de plusieurs constituants miscibles, bien que potentiellement intéressant, ne sera pas abordé dans cette section. La situation dans laquelle le liquide renferme en solution une concentration appréciable d'un corps non volatil sera abordée dans ce qui va suivre. La phase gazeuse peut être alternativement, sans incidence sur la loi d'équilibre, constituée exclusivement de la vapeur du liquide ou du mélange d'un gaz (quasi) insoluble dans le liquide, inerte, non condensable et de la vapeur.

En résumé, la configuration traitée dans ce paragraphe, du point de vue de l'état d'équilibre, et dans une grande partie du contenu ultérieur, peut être décrite de deux manières, selon la perspective adoptée. Il s'agit soit de l'occupation partielle de l'espace poreux par un liquide volatil chimiquement pur, en présence ou non d'une atmosphère gazeuse inerte. Ou, de manière alternative, de la condensation dans une partie de l'espace poral d'une vapeur chimiquement pure, mélangée ou non à un gaz inerte non condensable.

La caractéristique d'équilibre thermodynamique $P_{vs}(T)$ s'applique à la pression partielle de la vapeur à l'équilibre avec la phase liquide. La présence d'un gaz inerte n'influe pas sur cette relation, indépendamment de sa pression, et cela se traduit dans la pression du liquide. L'équilibre est présumé se produire dans un environnement ouvert, où l'interface liquide-gaz est plane.

Quand le milieu poreux est partiellement saturé en eau liquide, la courbure aux interfaces capillaires et l'abaissement de pression qu'elle entraîne dans la phase liquide modifient également les conditions de l'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur. En présence d'une interface fortement incurvée et avec une concavité dirigée vers le gaz, la pression de vapeur saturante à la température considérée P_{vs} est supérieure à la pression partielle locale de la vapeur P_v en équilibre avec cette interface courbée. On définit le taux de saturation de la vapeur φ , également appelé humidité relative, comme le rapport entre la pression de vapeur locale et la pression de vapeur saturante. On peut aussi le définir comme le rapport entre les concentrations massiques notées ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) actuelle et saturante (Daïan, 2014) :

$$P_v = \varphi P_{vs}, \quad \rho_v = \varphi \rho_{vs} \quad (2.28)$$

La détermination de la relation entre le taux de saturation de la vapeur et la pression capillaire repose sur l'égalité des potentiels chimiques du fluide dans chaque phase. Le potentiel chimique d'une substance chimiquement pure à l'état liquide, avec une masse volumique constante ρ_l , est exprimé en Joule/kg :

$$\varphi_l = \frac{P_l - P_l^0}{\rho_l} \quad (2.29)$$

Le potentiel de la vapeur, en tant qu'élément du mélange de gaz parfaits peut être exprimé par :

$$\varphi_v = \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{P_v}{P_v^0} \right) \quad (2.30)$$

Les pressions de référence P_l^0 et P_v^0 dépendent de la température. Pour exprimer l'égalité des potentiels chimiques, il est nécessaire de déterminer ces constantes en considérant que la relation qui en découle doit s'appliquer spécifiquement à l'équilibre en milieu ouvert, éventuellement en présence d'un composant gazeux inerte imposant une pression gazeuse totale P_g quelconque, ayant un impact sur la phase liquide sans affecter la pression de vapeur saturante. À cet effet, il convient de choisir $P_l^0 = P_g$ et $P_v^0 = P_{vs}$.

En énonçant l'égalité des deux potentiels, on obtient la loi de Kelvin (Bird et al., 2002; Daïan, 2013). Voici les diverses formulations de celle-ci, suivies d'un rappel de la loi de Laplace :

$$P_c = -\Psi = P_g - P_l = -\frac{\rho_l RT}{M} \ln \left(\frac{P_v}{P_{vs}} \right) = -\frac{\rho_l RT}{M} \ln \varphi \cong \frac{\gamma}{R_c} \quad (2.31)$$

La Figure 17 illustre la diminution de la pression de vapeur en lien avec à la pression capillaire pour une vapeur d'eau à température ambiante, soit 25°C. Dans ce cas, le taux de saturation de la vapeur φ est appelé humidité relative. On observe qu'une réduction significative de la pression de vapeur d'eau se produit quand le liquide est confiné dans des pores de diamètre en dessous de 100 nm, et notamment dans les tailles de pore d'intérêt pour nous, entre 2 nm et 50 nm. Cette modification de la pression de la vapeur peut être négligée dans les situations où les matériaux sont macroporeux, où l'on peut supposer que la vapeur d'eau sature le gaz tant que la quasi-totalité de l'eau en phase liquide n'a pas été évaporée. En revanche, dans les matériaux présentant une proportion significative de mésopores et de micropores, tels que les matériaux cimentaires et les argiles, par exemple, cet effet doit être pris en compte dans le cadre d'évaluation des mécanismes d'évaporation.

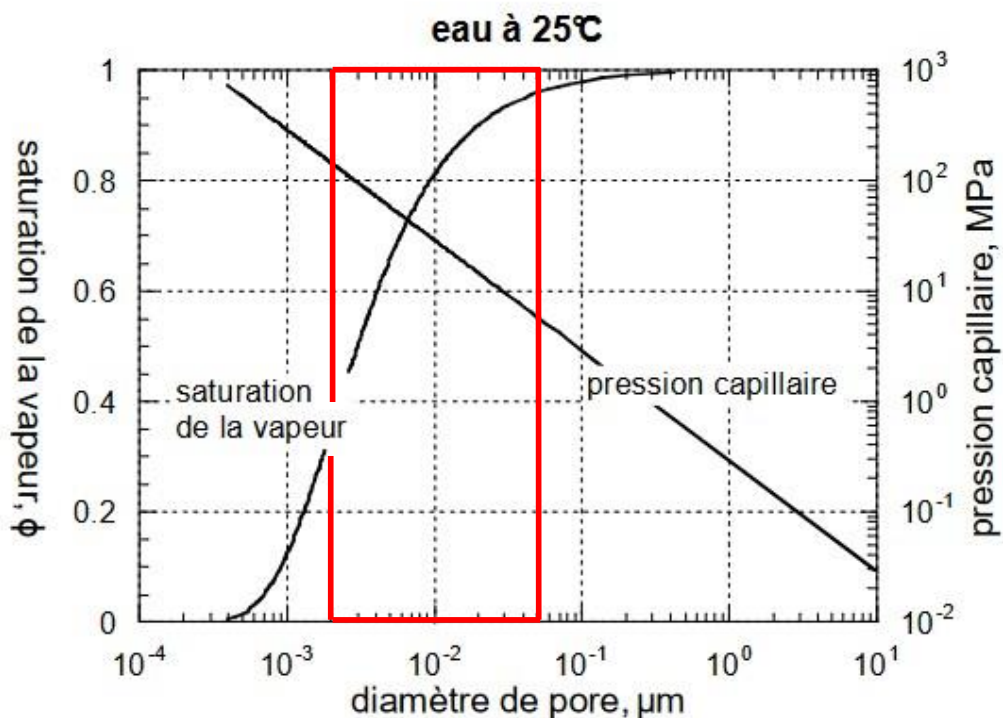


Figure 17 : Impact de la courbure à l'interface sur la loi de Laplace (pression capillaire) et sur la loi de Kelvin (taux de saturation de la vapeur). Le cadre rouge délimite les tailles de pores d'intérêt. (Daïan, 2014)(Modifiée)

2.3.3. L'effet Knudsen

Le nombre de Knudsen est une quantité sans dimension qui permet de caractériser les conditions aux limites d'un écoulement fluide. Il est défini comme :

$$Kn = \frac{\lambda_{libre}}{L_c} \quad (2.32)$$

Avec λ_{libre} le libre parcours moyen des molécules et L_c une longueur caractéristique du système fluide concerné. Le libre parcours moyen est la distance qu'une molécule peut parcourir avant une collision avec une deuxième molécule. Le nombre de Knudsen donne un aperçu de la possibilité ou non d'appliquer l'hypothèse des milieux continus. Si la longueur caractéristique du système fluide est dans la même plage que le libre parcours moyen, c'est-à-dire $Kn = 1$, le fluide ne peut pas être traité comme continu.

Le nombre de Knudsen est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de l'évaluation des limites des écoulements de fluides. Habituellement on utilise la condition limite de non-glissement, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun mouvement relatif (glissement) entre la paroi et la couche de fluide en contact direct avec la paroi. C'est le cas si la longueur caractéristique du système fluidique est significativement plus grande que le libre parcours moyen. La valeur seuil généralement supposée est $Kn < 0,001$. Si la longueur caractéristique du système fluide est réduite à une valeur proche du libre parcours moyen, il y aura un mouvement relatif entre la paroi et la couche de fluide directement en contact. La plage caractéristique pour le nombre de Knudsen est $0,001 < Kn < 0,1$. Dans ce cas, la condition limite de glissement est supposée. Pour les nombres de Knudsen supérieurs à 0,1, il n'y a pas de continuité et l'écoulement doit être caractérisé en utilisant des méthodes de dynamique moléculaire ou statistiques. Pour un milieu poreux, cette valeur de Kn est donc dépendante à la fois de la taille des pores qui vont contrôler la longueur caractéristique L_c et du libre parcours moyen qui dépend aussi bien de la pression (plus la pression est faible, plus λ_{libre} est grand) que de la nature du fluide (le libre parcours moyen est beaucoup plus faible pour l'eau que pour un gaz). En pratique, dans le cas du CO_x, ces effets de glissement deviennent non négligeables pour des écoulements gazeux dans des pores de moins de 50 nm (Pazdniakou et al., 2018a). La mise en place de ces mécanismes en conditions diphasique (films d'eau résiduel aux parois) reste toutefois encore à éclaircir.

Cet effet de glissement va impacter aussi bien les processus d'écoulement que de diffusion pour lesquels une condition aux limites en paroi est requise. Dans le cas de l'écoulement, la vitesse apparente du fluide s'en retrouve modifiée et la perméabilité effective du milieu devient dépendante de la pression et supérieure à la perméabilité intrinsèque. On parle alors d'*effet Klinkenberg*. Dans le cas de la diffusion, sous l'effet du faible diamètre de pore par rapport au libre parcours moyen des particules, les molécules de gaz vont interagir

autant avec les parois des pores qu'avec les molécules de l'autre espèce (Boulin, 2008). La diffusion moléculaire s'en retrouve modifiée et on parle de *diffusion de Knudsen*. Ce mécanisme se caractérise par la simplification des interactions solide-fluide qui sont confinées à une interface d'épaisseur négligeable, interface dont les effets se modélisent par une condition au bord. Ce n'est plus le cas pour des pores dont la taille est du même ordre de grandeur que la portée des interactions moléculaires. Le libre parcours moyen n'est pas donné uniquement par la densité bulk du fluide dans le cas d'un confinement extrême. Contrairement à la diffusion moléculaire, chaque espèce chimique se déplace indépendamment l'une de l'autre. La force motrice est ici le gradient de pression partielle, qui se réduit au gradient de pression totale pour un flux de gaz mono-espèce (Mostafa et al., 2023).

2.3.4. Impact des films aux parois sur le séchage

La formation de films liquides aux parois dans les milieux poreux est un phénomène complexe qui joue un rôle crucial dans le processus de séchage. Ce processus implique l'interaction entre des liquides qui pénètrent dans des structures poreuses et la manière dont ces liquides se répartissent le long des parois des pores. Par exemple, il est bien connu que dans des géométries de pores réalistes, donc non cylindriques, le déplacement du ménisque sera suivi par la formation de films liquides le long de la surface du pore comme illustré schématiquement dans la Figure 18. Ces films assurent la conductivité hydraulique du liquide en retrait et peuvent jouer un rôle important dans le transport de masse et, dans le contexte actuel, dans l'évaporation. Comprendre ces mécanismes est essentiel dans le cadre de l'étude du transport des radioéléments à travers le COx.

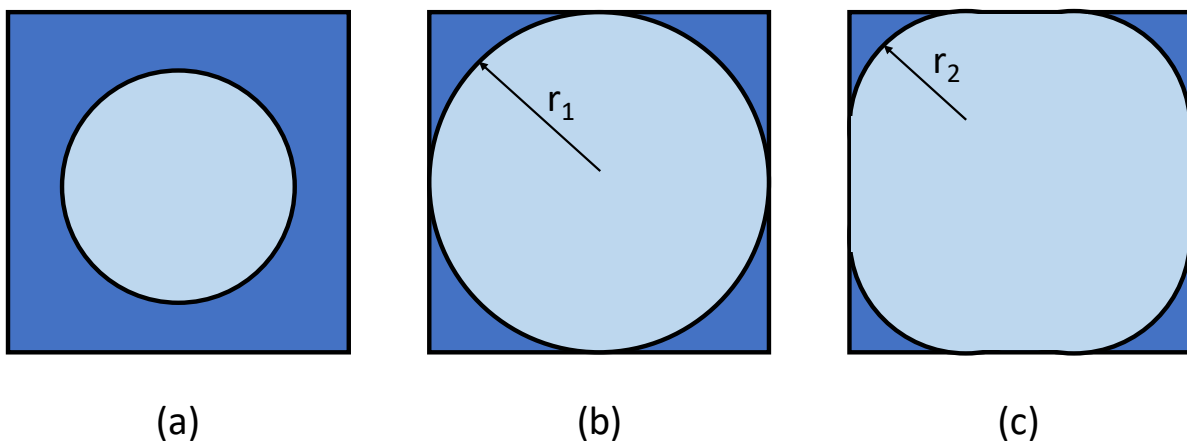


Figure 18 : Évolution de la courbure du film dans la section transversale d'un canal carré.

Un aspect essentiel de la formation des films liquides dans les milieux poreux réside dans le concept de capillarité décrit précédemment. Pour rappel, les forces capillaires résultent de l'interaction entre les molécules de liquide et les parois des pores. Ces forces peuvent être

influencées par la taille des pores, la tension superficielle du liquide et les propriétés chimiques des surfaces poreuses. En conséquence, les liquides peuvent s'étendre le long des parois des pores, formant des films minces qui modifient la dynamique du séchage.

Les films minces peuvent être particulièrement critiques à l'échelle nanoscopique. Ils se forment par condensation aux parois (Mouette, 2002). Sur des surfaces même légèrement rugueuses, lorsque l'humidité ambiante se condense entre des aspérités de petite taille, cela engendre une modification des forces de frottement à l'échelle macroscopique. Les films minces vont alors augmenter la connectivité d'un milieu poreux et avoir une influence sur le transport, notamment sur l'évaporation en augmentant la surface d'échange. La pression dans le film liquide n'est pas la même qu'à l'extérieur. On a à l'équilibre :

$$p_l = p_{ext} - \Pi_d(e) \quad (2.33)$$

Où p_l est la pression dans le liquide, p_{ext} la pression à l'extérieur (pouvant être une phase vapeur ou une phase solide) et $\Pi_d(e)$ la pression de disjonction dépendant de e l'épaisseur du film défini comme :

$$\Pi_d(e) = \frac{dW}{de} \quad (2.34)$$

avec W qui traduit l'interaction entre les milieux autour du film liquide à travers celui-ci. Cette grandeur décrit la différence de pression observée dans un liquide fortement confiné et celle dans le même liquide non confiné en raison des effets combinés des forces volumiques et de surface (Dong, 2023). Ainsi, si la pression de disjonction est positive alors les surfaces l'entourant le film se repoussent : le film aura tendance à s'épaissir. Si la pression de disjonction est négative, les surfaces entourant le film s'attirent : le film aura tendance à s'affiner.

Lorsque le processus de séchage commence, les films liquides aux parois jouent un rôle important dans la régulation de la vitesse d'évaporation (Eijkel et al., 2005). Les films minces agissent comme une barrière entre le liquide et l'air ambiant, influençant ainsi la libération de l'humidité. La manière dont ces films se forment, évoluent et se dissipent dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature du liquide, la structure du milieu poreux et les conditions environnementales.

La composition chimique des liquides peut également jouer un rôle dans la formation des films. Certains liquides peuvent présenter une tendance à former des films plus stables, tandis que d'autres peuvent être plus susceptibles de se diviser en gouttelettes plus petites. Cette variation peut être exploitée dans des applications spécifiques pour optimiser le séchage des matériaux.

Si de nombreux modèles ont permis de mieux comprendre les processus de séchage en milieu poreux (Le Bray, 1997; Prat, 2007; Yiotis et al., 2004) et le rôle des films fins, peu jusqu'à récemment ont étudié ces phénomènes en milieux hygroscopiques. (Zhang et al., 2023) ont utilisé la méthode LBM pour étudier la sorption/désorption des films minces au parois dans des pores simples et dans des réseaux complexes. Ils ont mis en évidence les différences de comportement en milieux hydrophobe, hydrophile ou mixte, notamment l'absence d'hystérésis en milieu mixte.

2.4 Mécanique dans le contexte du stockage de déchets radioactifs.

2.4.1. Comportement mécanique du COx.

L'argilite du COx présente un comportement mécanique élasto-plastique endommageable. Ce terme va être expliqué en détail dans ce qui suit. Aussi, la Figure 19 permettra d'illustrer chacun des comportements individuellement : élastique, plastique, endommageable. Elle montre aussi le comportement cumulé de chacun de ces phénomènes sur la réponse en déformation du COx.

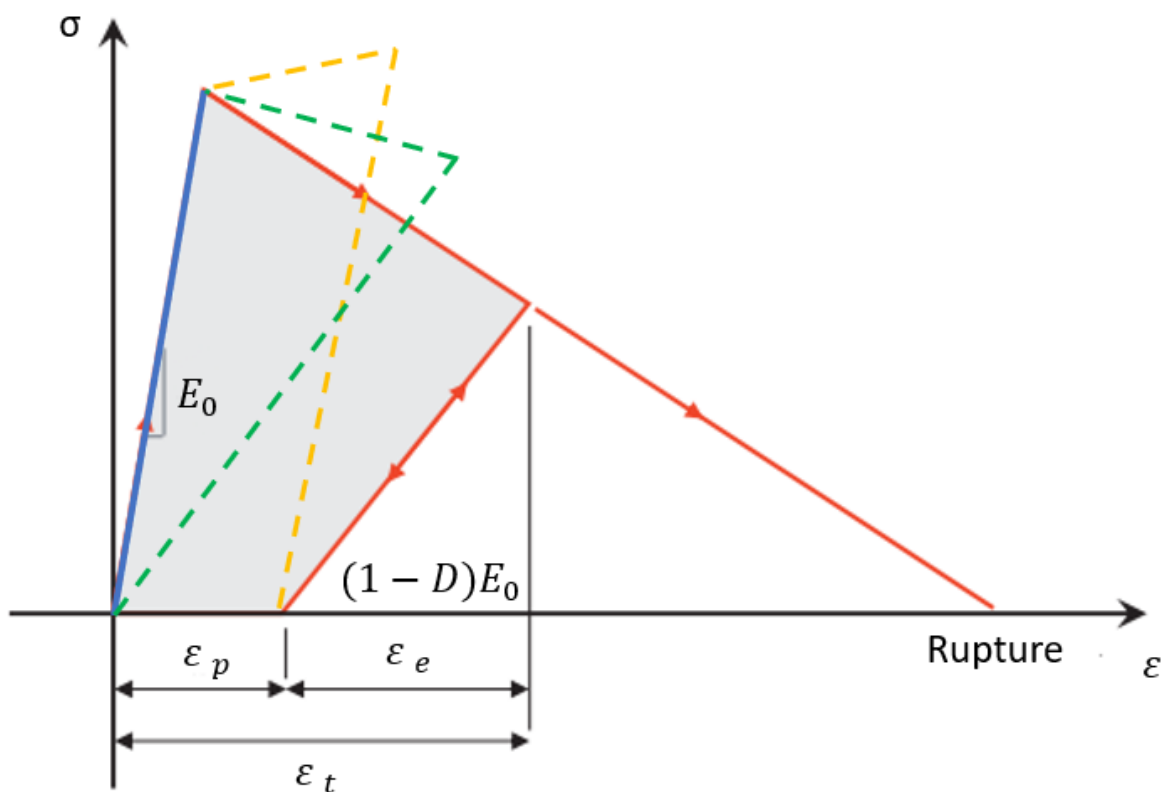


Figure 19 : Comportement élastique en bleu, plastique en jaune, endommageable en vert et élasto-plastique endommageable en rouge.

L'élasticité, en physique des matériaux, se réfère à la capacité d'un matériau à subir une déformation temporaire sous l'influence d'une contrainte, tout en conservant la capacité

de revenir à sa forme et à sa taille d'origine une fois que la contrainte est retirée. Cela signifie que le matériau peut subir des déformations réversibles sans subir de dommages permanents.

La loi de Hooke est fondamentale pour comprendre le comportement élastique. Cette loi établit une relation linéaire entre la contrainte (force appliquée par unité de surface) et la déformation (changement de forme par unité de longueur) d'un matériau dans la plage élastique. Mathématiquement, cela peut être exprimé comme :

$$\sigma = \varepsilon E \quad (2.35)$$

où σ est la contrainte, E est le module d'élasticité (ou module de Young) du matériau, et ε est la déformation. Le module d'élasticité mesure la rigidité d'un matériau. Il indique la réponse du matériau à une contrainte appliquée, décrivant à quel point le matériau se déforme élastiquement. Un module d'élasticité élevé indique une rigidité plus importante, tandis qu'un module plus bas est associé à une plus grande flexibilité.

La plage élastique est la gamme de contraintes dans laquelle un matériau se comporte de manière élastique. Dans cette plage, représentée en bleu Figure 19, la déformation est réversible, et le matériau retrouve sa forme initiale une fois que la contrainte est retirée. Au-delà de la limite d'élasticité, le matériau peut subir des déformations permanentes. Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte dans la plage élastique, il subit une déformation réversible. Cela signifie que la structure microscopique du matériau n'est pas altérée de manière permanente, et il peut revenir à son état initial après le relâchement de la contrainte.

La plasticité, en jaune Figure 19, est un comportement mécanique caractérisé par la capacité du matériau à subir des déformations irréversibles lorsque soumis à des contraintes au-delà de leur limite d'élasticité. Contrairement à la déformation élastique, où le matériau retrouve sa forme initiale après le relâchement de la contrainte, la déformation plastique persiste même après la suppression de la force appliquée. Ce phénomène est particulièrement observé dans les métaux, les polymères et mais aussi dans certaines roches.

Lorsqu'un matériau atteint sa limite d'élasticité, il entre dans une phase plastique où les atomes ou les molécules peuvent se déplacer de manière permanente, entraînant un changement irréversible de la structure du matériau. Les mécanismes de déformation plastique incluent le glissement des dislocations dans les cristaux, la déformation des grains, et d'autres processus qui permettent au matériau de changer de forme sans se rompre.

La relation entre la contrainte et la déformation dans la phase plastique ne suit pas la loi de Hooke, et la déformation n'est pas proportionnelle à la contrainte appliquée. La mesure de la plasticité d'un matériau est souvent associée à la déformation plastique totale qu'il peut subir avant de subir une défaillance.

L'endommagement, dans le contexte des matériaux, est un processus qui se manifeste par des altérations irréversibles dans la structure d'un matériau sous l'influence de contraintes ou de charges appliquées. Contrairement aux phases élastique et plastique, l'endommagement peut entraîner des changements permanents des propriétés mécaniques telles que le module de Young. Ce comportement est représenté en vert Figure 19.

Dans son état de l'art, (Coarita Tintaya, 2020) présente l'évolution des modèles phénoménologiques pour l'argilite du COx. Les différents modèles élasto-plastiques et/ou endommageables, isotropes ou anisotropes, pour le comportement à court terme sont discutés. Au fil des améliorations, les modèles ont été capables de reproduire le comportement pré-pic puis post-pic, ont pallié à la dépendance au maillage liée au comportement radoucissant en post-pic, ont pris en compte la poromécanique. Les couplages hydromécaniques, en condition saturée et insaturée, ont aussi été ajoutés. De multiples modèles d'endommagement et de plasticité ont été testés : Drucker-Prager, Mohr-Coulomb, plasticité parfaite basé sur le critère de Van Eekelen ou encore Hoek-Brown. Dans les modèles présentés, on décrit la variable d'endommagement soit par des déformations d'extension ou totales soit par la déformation plastique.

2.4.2. Couplage hydromécanique.

La contrainte effective est un concept utilisé en géotechnique pour décrire la contrainte réellement supportée par un matériau granulaire ou un sol, en prenant en compte les forces intergranulaires. Elle est définie comme la différence entre la contrainte totale et la pression interstitielle.

La contrainte totale représente la force totale exercée sur un élément de sol, elle est composée de la pression interstitielle (pression de l'eau entre les grains du sol) et de la contrainte effective. La pression interstitielle est liée à la présence d'eau entre les particules du sol et peut influencer le comportement du sol, en particulier sa compressibilité.

La contrainte effective, en revanche, est la force qui est réellement transmise entre les grains du sol, excluant la pression interstitielle. Elle est souvent utilisée pour évaluer la résistance et la déformation d'un sol sous charge. La formule proposée par Terzaghi de la contrainte effective σ' s'écrit :

$$\sigma' = \sigma - p_i \quad (2.36)$$

Où σ' est la contrainte effective, σ est la contrainte totale, et p_i est la pression interstitielle. (Biot, 1955) a ensuite étendu la théorie de la consolidation de Terzaghi aux sols déformables (dont les roches), en introduisant un coefficient de couplage hydro-mécanique b dans l'expression de la contrainte effective tel que :

$$\sigma' = \sigma - b p_i \quad (2.37)$$

Avec le coefficient de Biot $b = (1 - K / K_s)$ où K et K_s désignent respectivement les modules de compression drainé de la matrice et de compressibilité du squelette solide. Le coefficient de Biot est de l'ordre de 0.6 pour l'argilite du COx (Seyedi et al., 2017).

Pour étendre le concept de contrainte effective aux cas multiphasiques, (Bishop A., 1959) a proposé la relation :

$$\sigma' = \sigma - p_g + X \Psi \quad (2.38)$$

avec p_g la pression dans la phase gazeuse et p_l la pression dans l'eau. La différence $\Psi = p_g - p_l$ est ici appelée succion. X est un paramètre compris entre 0 et 1, égal à 0 pour un sol sec et à 1 pour un sol saturé.

2.4.3. La création de chemin dilatant préférentiel.

Le transport de gaz contrôlé par la dilatation est un mécanisme de transport d'importance pour les matériaux argileux avec une porosité très fine et une faible résistance à la traction. Dans de tels matériaux, l'écoulement visco-capillaire biphasique est difficile, et aucun transport de phase gazeuse ne peut avoir lieu tant qu'une pression de gaz significative n'a pas été engendrée. Lorsque la pression de gaz dépasse la somme de la contrainte locale et de la résistance à la traction du matériau, une invasion de gaz se produira par la création localisée de nouvelle porosité. Un débat significatif subsiste quant à la nature de cette déformation, par exemple, mode 1 (traction) ou mode 2 (cisaillement) ou une combinaison des deux. Cependant, le terme "chemin dilatant" est souvent utilisé pour refléter ce changement de porosité (Cuss et al., 2014; Gonzalez-Blanco et al., 2022; Graham et al., 2012; Harrington and Horseman, 1999; Villar et al., 2012).

Dans la plupart des expériences, aucune désaturation mesurable ou expulsion d'eau n'est observée (Harrington and Horseman, 2003; Jacobs et al., 2014; Levasseur et al., 2021) La confiance dans ces mesures est assez élevée pour affirmer que l'eau n'est pas déplacée de l'espace poral existant par le gaz, indiquant que le déplacement de l'eau n'est pas une condition préalable au flux de gaz.

Si la formation de chemin dilatant est suffisante pour diminuer la pression du gaz, alors la fermeture des chemins dilatants peut se produire (Gonzalez-Blanco et al., 2023; Graham et al., 2012; Horseman et al., 1999). L'efficacité de ce processus et son impact sur les propriétés des matériaux argileux ne sont pas encore entièrement compris.

Dans la terminologie des concepts d'écoulement multiphasique appliqués aux modèles numériques, le flux de gaz contrôlé par la dilatation est toujours représenté par des forces visco-capillaires ; la principale différence par rapport à l'écoulement biphasique conventionnel est que les propriétés de transport au travers du squelette solide (perméabilité, perméabilité relative, relation de pression capillaire) ne peuvent plus être considérées comme des invariants. Au lieu de cela, elles sont considérées comme dépendantes de l'état de déformation du matériau (Marschall et al., 2005), qui dépend à son tour des propriétés mécaniques du matériau.

La caractérisation des chemins dilatants dans les argiles est difficile en raison de la nature à petite échelle, locale et discrète des couplages entre les propriétés hydrauliques et mécaniques (Harrington et al., 2019, 2017b, 2017a). Les travaux expérimentaux examinant les changements dans le champ de contrainte lors de l'injection de gaz indiquent que des informations substantielles concernant la dilatation des chemins préférentiels peuvent être obtenues (Graham and Harrington, 2024). Cela inclut la quantification du degré de déformation, une compréhension initiale de la distribution des tailles des chemins, une mesure du degré d'ouverture/fermeture des chemins ainsi qu'un aperçu de l'évolution spatiale de la déformation. Ces nouvelles approches démontrent le potentiel pour de développements de modèles numériques, l'objet de nos travaux. Néanmoins, la distribution spatiale de ces chemins n'est pas aussi facilement observable, même en utilisant des techniques d'imagerie. Sa caractérisation souffre également de la faible reproductibilité des essais, soulignant l'importance d'identifier les processus déterministes et stochastiques qui se produisent pendant l'écoulement de gaz contrôlé par la dilatation. Jusqu'à présent, elle n'est généralement pas suffisamment détaillée pour les modélisations prédictives du transport de gaz à l'échelle du stockage. Par conséquent, dans les matériaux où le transport de gaz est censé se produire par une dilatation locales des pores, le comportement de transport est souvent approximé en le modélisant à l'aide d'approches améliorées d'écoulement diphasique visco-capillaire avec des paramètres choisis ad-hoc comme ce qui a été fait par (Corman et al., 2022) et comme détaillé dans (Levasseur et al., 2021). De telles approches ont également été appliquées par (Tamayo-Mas et al., 2024, 2021). (Lefort, 2014) a aussi exploré le couplage entre l'écoulement local et la déformation afin d'étudier l'impact de la dilatation de l'espace porale sur le régime d'invasion de gaz, et ainsi mettre en évidence une éventuelle dépendance entre la pression de percée et la déformation. La déformation s'est révélé avoir un impact majeur sur la figure d'invasion de gaz confirmant l'hypothèse de création de chemins préférentiel par dilatation.

2.4.4. Autocolmatage après le transport de gaz

Les principes sous-jacents aux mécanismes d'autocolmatage sont bien compris pour la roche hôte étudiée (COx) ainsi que pour les matériaux à base de bentonite utilisés pour les barrières ouvragées. L'autocolmatage implique de processus (thermo-)hydro-mécaniques et chimiques, et dépend de la capacité de gonflement du matériau (résultant de la composition minérale du matériau, du rapport initial des vides et de la composition du fluide poreux), le tout étant couplé aux conditions de contrainte prédominantes. La fermeture mécanique des fractures (par exemple, fermeture de fissures, glissement de fractures), les interactions hydro-chimiques de l'eau porale avec la phase solide à base d'argile (par exemple, gonflement, désagrégation) et les processus de transport colloïdal (par exemple, sédimentation, colmatage) ont été identifiés comme des mécanismes d'autocolmatage typiques dans les matériaux riches en argile. Un résumé de ces mécanismes est donné dans (Levasseur et al., 2021).

Les chemins créés pour le transport de gaz sont censés se refermer et se sceller une fois que la pression de gaz est relâchée. En effet, des tests au gaz dans des matériaux argileux ont montrés que la conductivité hydraulique après le passage du gaz n'est pas significativement différente des valeurs initiales avant le flux de gaz (Harrington et al., 2017a; Zhang and Talandier, 2023). Cela indique qu'après la création de chemins de gaz, la roche conserve une capacité d'autocolmatage et que les conditions de ce scellement (diminution de contrainte et disponibilité d'eau) sont toujours remplies lorsque la pression de gaz diminue (Gonzalez-Blanco et al., 2023; Graham and Harrington, 2024).

La récupération de la conductivité hydraulique ne signifie pas que certaines propriétés de transport de gaz ne sont pas modifiées de manière permanente par le passage du gaz. En particulier, les pressions d'entrée du gaz peuvent rester plus basses dans la zone colmatée que dans l'argile intacte (Gonzalez-Blanco et al., 2023). En ce sens, la capacité d'autocolmatage des matériaux argileux est préservée en ce qui concerne la conductivité hydraulique, mais pas nécessairement en ce qui concerne l'entrée du gaz. Si la pression de gaz augmente à nouveau, il est possible que des chemins soient réactivés à une pression seuil plus basse (Harrington and Horseman, 2003; Horseman and Harrington, 1994). Dans le cas particulier des matériaux de bentonite, il a toutefois été montré que plus le temps de resaturation après le passage du gaz est long, meilleure est la récupération des propriétés favorables de la bentonite. Il n'est toujours pas clair quels seraient les effets sur la pression d'entrée du gaz d'une série d'injection de gaz lentes sur des longues périodes. (H. Wang et al., 2022) ont proposé de modéliser la capacité d'autocolmatage des argiles en introduisant un nouveau modèle constitutif pour un élément d'interface reproduisant les effets de colmatage observés dans une fracture. Ce modèle prend en compte l'existence d'une zone endommagée le long de l'interface, où le phénomène de gonflement se concentrera rapidement pendant

l'hydratation. Les paramètres hydromécaniques des zones endommagées ont été calibrés par rapport aux résultats expérimentaux de colmatage obtenus par (C. Wang et al., 2022) comme illustré Figure 20. Le modèle est capable de capturer la fermeture rapide en quelques jours d'une fracture pendant l'humidification.

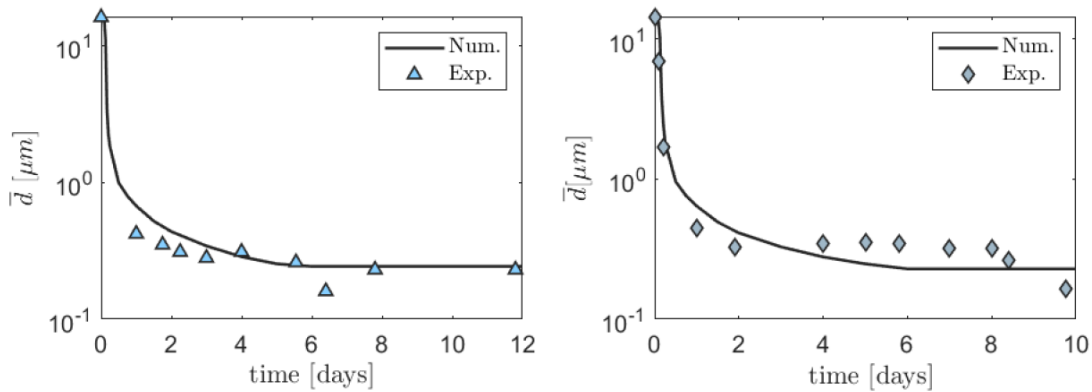


Figure 20 : Évolution temporelle de l'ouverture moyenne de la fracture pendant le test d'humidification, comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux obtenus par (C. Wang et al., 2022) : (a) Test UA3-C1 ; (b) Test UA3-C2.

Ce modèle a également été utilisé pour modéliser des expériences plus complexes comprenant une injection de gaz suivie d'une étape d'injection d'eau comme présenté Figure 21 (Di Donna et al., 2022). Pendant l'injection de gaz, l'ouverture de la fracture augmente effectivement en raison de la désaturation des zones endommagées. En revanche, lorsque l'injection d'eau commence, une fermeture rapide de la fracture est observée expérimentalement et reproduit numériquement.

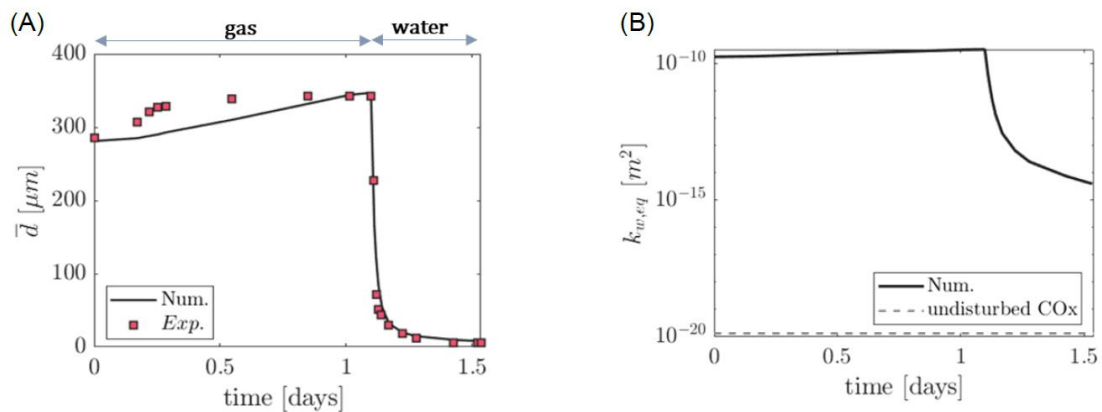


Figure 21 : Évolutions temporelles de (a) l'ouverture moyenne de la faille \bar{d} et (b) la perméabilité à l'eau au sein de la faille pendant la phase d'injection de gaz suivie de l'injection d'eau, test 8182 (Di Donna et al., 2022).

2.5 Processus électro-cinétiques en milieux nanoporeux.

2.5.1. Double couche électrique.

La double couche électrique se forme à l'interface entre un matériau électriquement chargé et un électrolyte, généralement un liquide conducteur contenant des ions. Dans le cas de Cigéo, l'électrolyte en question se forme à partir des sels dissous dans l'eau porale. Le caractère chargé du COx vient d'éventuelles lacunes en ions chargés positivement dans la structure du matériaux ou de leur substitution par des ions moins chargés (Tournassat & Steefel, 2019). Comme schématisé sur la Figure 22, l'électrolyte est constitué de deux couches principales situées à l'interface avec le solide chargé : la couche de Stern, qui dans le modèle PNP n'a pas d'épaisseur (c'est l'interface entre le solide et l'électrolyte), et la couche diffuse (ou Gouy-Chapman).

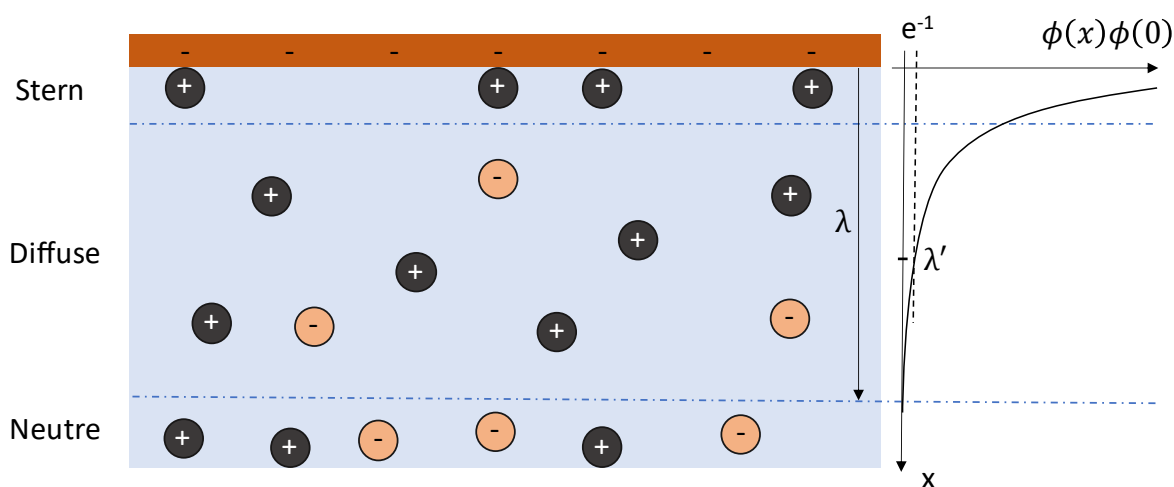


Figure 22: Représentation de la double couche électrique.

La couche de Stern est la première couche qui se forme directement à la surface du matériau conducteur. Elle est composée d'ions du milieu électrolytique attirés par les charges opposées présentes dans le matériau. Ces ions forment une couche fixe qui adhère étroitement à la surface du matériau.

Au-delà de la couche de Stern, on trouve la couche diffuse, où les ions se répartissent dans le liquide en fonction de leur charge et de la concentration en sels. La couche diffuse est la partie adjacente de la solution où la concentration locale en charge électrique n'est pas nulle du fait de la surconcentration en contre-ions (i.e., les ions accompagnants les ions de charge opposée situés à la surface, de manière à assurer l'électroneutralité) qui viennent écranter les charges de surface. En conséquence, le potentiel électrostatique au sein de cette couche décroît rapidement en s'éloignant de la surface pour éventuellement s'annuler dans des pores suffisamment larges. La distribution des charges dans cette couche dépend de facteurs tels que la concentration en sel dissous dans l'électrolyte bulk n_0 , la valence des ions z (pour un électrolyte symétrique) et la permittivité diélectrique de l'électrolyte $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ_r la permittivité relative du solvant, l'eau dans notre cas.

Plusieurs longueurs caractérisent la double couche électrique. Tout d'abord la longueur de Bjerrum est la distance à laquelle l'énergie d'interaction électrostatique entre deux ions de charges opposées $q_{\pm} = \pm ze$ est égale à l'énergie thermique $k_B T$. Elle s'écrit :

$$l_B = \frac{\beta(ze)^2}{4\pi\epsilon} \quad (2.39)$$

où $\beta = 1/k_B T$, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et e est la charge élémentaire.

La longueur de Debye est la longueur typique de la décroissance exponentielle du champ électrique dans un électrolyte. En d'autres termes, si deux charges électriques sont séparées par une distance plus grande que la longueur de Debye, alors l'influence de l'une sur l'autre sera fortement atténuée. Mathématiquement, la longueur de Debye est donnée par l'expression :

$$\lambda_D = \frac{1}{\sqrt{8\pi l_B n_0}} \quad (2.40)$$

où n_0 est la concentration d'ions dans la zone neutre (bulk).

La longueur de Gouy-Chapman est la distance à laquelle l'énergie d'interaction électrostatique entre un ion et une surface chargée est comparable à l'énergie thermique $k_B T$. L'expression de cette longueur est :

$$l_{GC} = \frac{ze}{2\pi l_B |\Sigma|} \quad (2.41)$$

où Σ est le densité surfacique de charge à la paroi. La densité surfacique de charge de l'argilite du COx est un paramètre clé dont l'évaluation reste incertaine (Tournassat and Steefel, 2019). Son évaluation nécessite des méthodes numériques précises notamment par le biais de simulations de dynamique moléculaire (Tournassat et al., 2009), notamment car elle dépend de manière effective de la densité de charge des feuilletts d'argile ainsi que de la proportion de contre-ions condensés à leurs surfaces, considérés comme immobiles (couche de Stern). L'épaisseur de la double couche électrique est souvent présentée comme la longueur de Debye λ_D . Cependant, à des valeurs élevées de $|\Sigma|$, la charge de la double couche électrique est concentrée dans une région beaucoup plus mince que λ_D . L'épaisseur caractéristique de la couche diffuse à proximité d'une surface plane chargée située en $x = 0$ peut être définie comme suit (Herrero and Joly, 2022a) :

$$\lambda = \frac{\int_0^{\infty} x \rho_e(x) dx}{\int_0^{\infty} \rho_e(x) dx} = \frac{\epsilon \phi_s}{\Sigma} = \frac{\phi_s}{-\frac{d\phi}{dz}|_{x=0}} \quad (2.42)$$

où ρ_e est la densité de charge électrique, ϕ est le potentiel électrostatique et ϕ_s le potentiel électrostatique à l'interface. L'électrostatique à l'interface définit donc :

$$\lambda = \lambda_D \frac{\sinh^{-1}(\chi)}{\chi} = l_{GC} \sinh^{-1}(\chi) \quad (2.43)$$

où $\chi = \lambda_D / l_{GC}$. L'échelle caractéristique de variation du champ électrique peut également être écrite :

$$\lambda' = \frac{-\frac{d\phi}{dz}|_{x=0}}{\frac{d^2\phi}{dz^2}|_{x=0}} = \frac{\lambda_D}{\sqrt{1 + \chi^2}} \quad (2.44)$$

On remarque donc que pour $\chi = \lambda_D / l_{GC} \ll 1$ (pour une faible densité surfacique de charge, dit régime de Debye-Hückel) $\lambda \sim \lambda_D$ et $\lambda' \sim \lambda_D$, la longueur de la couche diffuse et la variation du champ électrique correspondent à la longueur de Debye. Pour $\chi = \lambda_D / l_{GC} \gg 1$ (pour des densités surfaciques de charge élevées), $\lambda \sim l_{GC} \ln 2\chi$ et $\lambda' \sim l_{GC}$, les choses deviennent plus complexes. Les charges du solide ne sont plus "perçues" comme étant des charges diluées comme celle de l'électrolyte, la structuration des charges qui écrantent le champ électrique développé par la surface dans la couche diffuse n'est donc plus simplement décrite par la longueur de Debye, la longueur de la couche diffuse et la variation du champ électrique sont plus proches de la longueur de Gouy-Chapman.

2.5.2. Electro-osmose.

L'électro-osmose se produit lorsque des particules chargées en solution, telles que les ions d'un électrolyte, répondent à un champ électrique externe à proximité d'une interface chargée. Plus précisément, un champ électrique appliqué induit un déplacement net des molécules de solvant, qui sont par ailleurs neutres. Du fait du développement d'une couche électrique non-neutre au sein de l'électrolyte, ce dernier subit, dans son ensemble, une force volumique nette lors de l'application d'un champ électrique qui met l'électrolyte en mouvement. La Figure 23 présente le champ d'accélération ainsi généré et qui est proportionnel à la concentration en chargé électrique. La direction de l'électro-osmose dépend de la polarité du champ électrique. Les ions présents dans le solvant entraînent ce dernier, créant ainsi un écoulement du solvant, qui est pourtant neutre. Par analogie avec l'équation de Darcy, on peut définir la vitesse électro-osmotique telle que (Lemaire, 2004) :

$$\mathbf{u}_{eo} = -K_{eo} \nabla \phi \quad (2.45)$$

où K_{eo} est le coefficient de transport électro-osmotique.

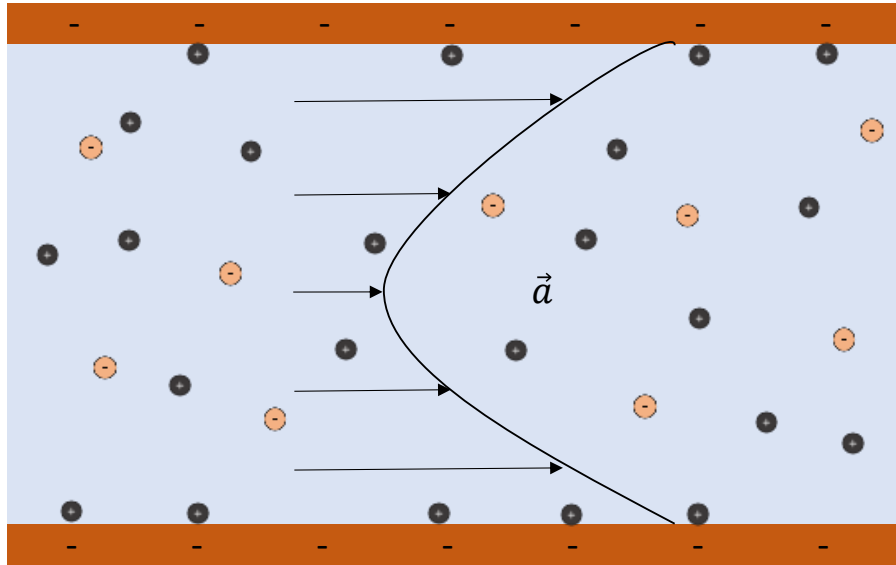


Figure 23 : Champs d'accélération des ions générés par une différence de potentiel appliquée dans la direction longitudinale.

Du fait de l'entreposage des déchets, une augmentation de pH due à la perturbation alcaline et la progression du panache alcalin est attendue (ANDRA, 2005a), et de ce fait une différence de potentiel électrostatique à l'échelle du stockage doit apparaître. Il est attendu que ces flux soient plus importants que les flux hydrauliques (Lemaire, 2004). L'enjeu du couplage électrocinétique est donc d'évaluer l'influence qu'aura l'électromigration sur la propagation des radioéléments dans l'argilite du COx.

2.6 Méthodes numériques à l'échelle des pores

Il existe de nombreuses méthodes permettant de décrire le comportement à l'échelle des pores avec des couplages multiphysiques. Néanmoins il n'existe pas de méthode idéale permettant de décrire pleinement la réalité des phénomènes qui opèrent dans les pores. Dans cette section nous allons présenter les méthodes les plus souvent rencontrées et qui sont les plus pertinentes. Il s'agit des méthodes LBM (Lattice Boltzmann method), SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics), DEM (Discrete Element Method) et PNM (Pore Network Model).

Les méthodes classiques de dynamique des fluides comme les différences finies ou les éléments finis peuvent être utilisées pour la modélisation à l'échelle des pores. Couplés à un modèle géochimique, les volumes finis permettent aussi d'étudier l'influence de la réactivité sur la perméabilité (Pavuluri et al., 2022). Ces méthodes souffrent cependant de défauts, en particulier pour la modélisation explicite d'interfaces (solide-fluide ou fluide-fluide) mobiles, nécessitant l'application de techniques numériques spécifiques (e.g. ALE, level set ou VOF) impliquant l'utilisation d'interpolations et/ou de remaillages importants. Tout ceci rend ces méthodes extrêmement coûteuses numériquement et difficiles à appliquer dès que le réseau

devient complexe. C'est pourquoi des méthodes spécifiques pour la LBM ou la SPH sont plus communément utilisées pour la simulation directe à l'échelle des pores.

La méthode LBM est une approche de simulation numérique largement utilisée pour modéliser des écoulements fluides complexes. Elle repose sur une discrétisation de l'espace-temps et introduit des fonctions de distribution de particules sur une grille régulière, pouvant être bidimensionnelle ou tridimensionnelle. Dans cette méthode, l'espace est divisé en nœuds sur une grille, où chaque nœud est associé à une fonction de distribution. Ces fonctions de distribution représentent la probabilité de trouver une particule fluide se déplaçant dans une direction spécifique à une certaine vitesse. Les directions et vitesses sont généralement choisies de manière à former une grille symétrique. La méthode LBM offre une approche pratique pour modéliser des phénomènes hydrodynamiques, en particulier dans des contextes complexes, grâce à sa capacité à gérer des interfaces mobiles, des changements de phase et des interactions fluide-structure. (Pazdniakou et al., 2018a) ont validé l'utilisation de la méthode LBM pour décrire des écoulements gazeux dans le COx en tenant compte de l'effet Klinkenberg. Son utilisation est renforcée par la facilité de parallélisation des calculs, ce qui en fait un outil efficace pour simuler des écoulements fluides à grande échelle.

Combinée aux méthodes IBM (*Immersed Boundary Method*), la LBM permet de décrire l'interaction entre un fluide et un solide en déplacement à travers les nœuds fixes de la LBM. (Tian et al., 2011) ont notamment montré la capacité de la LBM à gérer avec efficacité les déplacements d'une série de filaments en mouvement sous l'effet d'un mouvement d'un fluide.

La méthode LBM a été appliquée avec succès pour la simulation de nombreux mécanismes d'écoulement et de transfert en milieu poreux, dont les écoulements multiphasiques (Krüger et al., 2017). Concernant le séchage, on retrouve chez (Panda et al., 2020a) l'influence de gradients de température. (Panda et al., 2020b) ont utilisé une géométrie complexe pour étudier le séchage, en prenant en compte les effets capillaires et les films d'eau.

La modélisation LBM est aussi appropriés aux couplages électrocinétiques (Obliger, 2014; Obliger et al., 2013). (Yoshida et al., 2014) ont développé un modèle couplé Navier-Stokes/Poisson/Nernst-Planck à l'équation de collision complètement local. Le modèle contient les équations hydrodynamiques pour le solvant, une équation d'advection-diffusion et électro-migration pour les ions, traités comme des particules ponctuelles, et l'équation de Poisson pour le potentiel électrostatique qui résulte de la distribution de la concentration en charge dans le milieu. Les hypothèses principales sont le traitement des charges comme ponctuelles et la dynamique de l'électrolyte décrite par l'hydrodynamique. La méthode

fonctionne aussi bien à faible potentiel qu'à fort potentiel pour des micro/nano pores. La capacité de la méthode à reproduire le phénomène d'électro-osmose a donc été démontrée.

La méthode SPH est une autre technique de simulation numérique largement utilisée pour modéliser des mouvements de fluides. La particularité de la méthode SPH réside dans son approche lagrangienne, où le fluide est représenté par des « particules » discrètes plutôt que par une grille fixe. Dans la méthode SPH, le domaine d'étude est discrétisé en particules, et chaque particule porte des propriétés physiques telles que la masse, et la vitesse. Les équations fondamentales de la dynamique des fluides sont formulées sous forme intégrale et résolues pour chaque particule, en utilisant une fonction de noyau lissante pour évaluer les interactions avec les particules voisines. L'un des avantages majeurs de la méthode SPH est sa capacité intrinsèque à gérer des déplacements et déformations importantes, des interfaces mobiles, et des changements de topologie du fluide. Cette flexibilité la rend particulièrement adaptée pour simuler des phénomènes hydrodynamiques complexes, tels que les éclaboussures, les vagues, ou les interactions fluides-structure. La méthode SPH est également bien adaptée à la parallélisation des calculs, ce qui permet son utilisation efficace pour des simulations à grande échelle. Elle est largement appliquée dans des domaines tels que l'astrophysique, l'ingénierie des fluides, la dynamique des fluides numérique, et d'autres domaines où la représentation précise des phénomènes hydrodynamiques est cruciale.

Les travaux de (Pazdniakou and Dymitrowska, 2018) ont permis de simuler le drainage dans un espace poral numériquement reconstruit de CO_x. Dans leur travail, quatre phases (fluides mouillant et non mouillant, solides déformable et indéformable) ont été simulées par une approche SPH pour reproduire les chemins préférentiels d'écoulement observés dans les études expérimentales évoquées précédemment. (Deptulski, 2021) a ajouté la prise en compte de l'endommagement à l'aide d'un modèle thermodynamique. Toutes les formulations fluides, interactions fluide-fluide et fluide-solide proposées ici sont ont été implémentées et testées dans ces travaux.

La méthode SPH est aussi capable de simuler le phénomène d'évaporation à travers d'un algorithme de division de particules gazeuses et de fusion de particules fluides respectant le bilan de masse. C'est ce qu'ont démontré les travaux de (Yang and Kong, 2017) en comparant leur modèle au problème de Stefan et à la méthode de level set.

(Pan et al., 2017) de leur côté ont mis en place une discrétisation SPH implicite et incompressible cohérente d'équations couplées de Navier-Stokes, de Poisson-Boltzmann et d'advection-diffusion et ont démontré sa précision pour la modélisation des flux électro-cinétiques dans différentes géométries et dans diverses conditions.

La méthode DEM est une approche numérique employée pour simuler le comportement de systèmes granulaires, tels que des agencements de particules solides. Fondamentalement, chaque particule individuelle est considérée comme un élément discret dans cette méthode, et son mouvement ainsi que ses interactions avec d'autres particules sont suivis au cours du temps. Chacune des particules du système est modélisée avec des attributs comme la masse, la forme, la taille et la rigidité. Les interactions entre les particules sont quantifiées à l'aide de forces ou de contacts, généralement basées sur des lois physiques telles que les lois de contact élastique ou plastique. La méthode DEM est particulièrement puissante pour étudier les comportements complexes des matériaux granulaires, des milieux granulaires fluidisés aux tas de grains ou aux interactions particule-particule. Elle trouve des applications dans divers domaines tels que la géotechnique, la science des matériaux, et l'industrie pharmaceutique, où la représentation précise des interactions particulières est essentielle.

La méthode DEM ne se suffit pas à elle-même pour modéliser les couplages multiphysiques. Ainsi, (Kharaghani et al., 2011) ont proposé des simulations combinées PNM-DEM pour modéliser le couplage hydromécanique et le retrait au cours du séchage. Le retrait leur permet de modéliser l'endommagement des matériaux testés et les micro-fractures qui en découlent. Plus récemment, les différents modes de transport (prenant en compte également la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface) dans la matrice nanoporeuse du charbon combinés avec les effets de sorption/gonflement et de couplage hydromécanique ont été simulés avec succès à l'aide d'un modèle PNM-DEM par (Mostafa et al., 2023). Une combinaison LBM-DEM a aussi été mise en place par (Jiao et al., 2021) pour modéliser la propagation de fracture avec écoulement de fluide dans celle-ci grâce à un couplage thermo-hydro-mécanique.

Pour conclure ce survol des méthodes numériques dédiées aux échelles des pores, la méthode PNM est basée sur la représentation d'un milieu poreux à l'aide d'un réseau de conduits et de connexions (pores), formant une représentation simplifiée de la structure poreuse réelle. Chaque pore et conduit sont caractérisés par des propriétés géométriques (telles que la taille, la forme, la connectivité) et les propriétés hydrauliques en découlent. Les équations mathématiques régissant le flux de fluide à travers ces pores et conduits sont résolues pour prédire le comportement global du système. Ces équations peuvent prendre en compte des phénomènes tels que la capillarité, la l'existence des films liquides. La méthode PNM a un coût numérique nettement plus faible que les méthodes directes (e.g. LBM, SPH) et permet donc la simulation rapide sur des réseaux poreux assez complexes et de plus grande taille. Elle est particulièrement utile pour étudier l'effet de taille sur les processus de transport

dans des milieux poreux complexes, comme les phénomènes d'invasion capillaire ou la perméabilité relative.

En ce qui concerne l'application de cette méthode aux matériaux nanoporeux et plus particulièrement l'argilite du CO_x, on peut citer les travaux de (Lefort, 2014) qui a exploré le couplage entre l'écoulement local et la déformation afin d'étudier l'impact de la dilatation de l'espace poreux sur le modèle d'invasion des gaz et de mieux comprendre une éventuelle dépendance entre la pression de rupture et la déformation. Pour cela, une considération des effets micromécaniques dans un système de réseau de pores constitué de particules solides liées par des ressorts est réalisé.

La problématique du séchage en milieu poreux fait objet des nombreux travaux. Notamment (Maalal et al., 2021) ont pu étudier l'impact de l'effet de Kelvin et de la diffusion de Knudsen sur le séchage d'un réseau de pores simplifié. Ils ont pu montrer que l'effet Kelvin peut accélérer la percée malgré le fait qu'il ralentisse localement l'évaporation dans les plus petits pores. La diffusion de Knudsen n'a pour conséquence que de ralentir l'évaporation à l'échelle du réseau.

L'impact des couplages électrocinétiques a enfin été étudié par (Obliger et al., 2014) à l'aide d'un modèle PNM couplant le transport advectif avec les processus d'osmose et d'électro-osmose. Ils ont montré la dépendance de la perméabilité effective à l'échelle du réseau au couplage électro-osmotique.

2.7 Objectifs et plan de thèse.

Les objectifs de cette thèse sont de développer des modélisations capables d'étudier les différents couplages physiques qui seront à l'œuvre dans le cadre du projet de stockage de déchets radioactifs Cigéo. Une attention particulière sera portée aux mécanismes d'écoulement et de transport de gaz en tenant compte des couplages associés qu'ils soient hydromécaniques, électro-cinétiques ou hydrochimiques. Nous partirons des propriétés à l'échelle du pore afin de remonter à terme à celles de l'échantillon. *In fine*, nos simulations doivent permettre de construire des échantillons numériques à l'échelle des pores et possédant les mêmes propriétés que l'argilite du CO_x. Dans le cadre de cette thèse toutefois et afin de limiter les temps de calcul, nous nous focaliserons plus particulièrement sur la physique elle-même et considérerons des géométries 2D simplifiées mais représentatives de "hotspots" d'intérêt. A une échelle difficilement accessible pour les expérimentateurs, nos simulations permettront la prédiction et la caractérisation des propriétés du CO_x. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet français NEEDS MECHE et du projet européen EURAD (WP6 – *Mechanistic understanding of gas transport in clay materials*) qui visent notamment à mieux comprendre la façon dont les radioéléments vont se qui visent notamment à mieux

comprendre l'ensemble des processus qui pourraient influencer la façon dont les radioéléments vont se propager dans l'environnement du stockage. Nous nous intéresserons tout d'abord au comportement du gaz en champ proche, et plus précisément, aux processus permettant la mise en place des écoulements visco-capillaires dans ces milieux nanoporeux faiblement connectés que ce soit par le biais du séchage ou de pores dilatants. Dans un deuxième temps, notre travail portera sur le comportement à champ lointain, lorsque la phase gaz est dissoute mais que le transport d'ion et de charges électriques vient affecter les vitesses porales et donc le temps de résidence des radionucléides et la vitesse de diffusion des gaz. Ces deux zones d'intérêts sont représentées Figure 24.

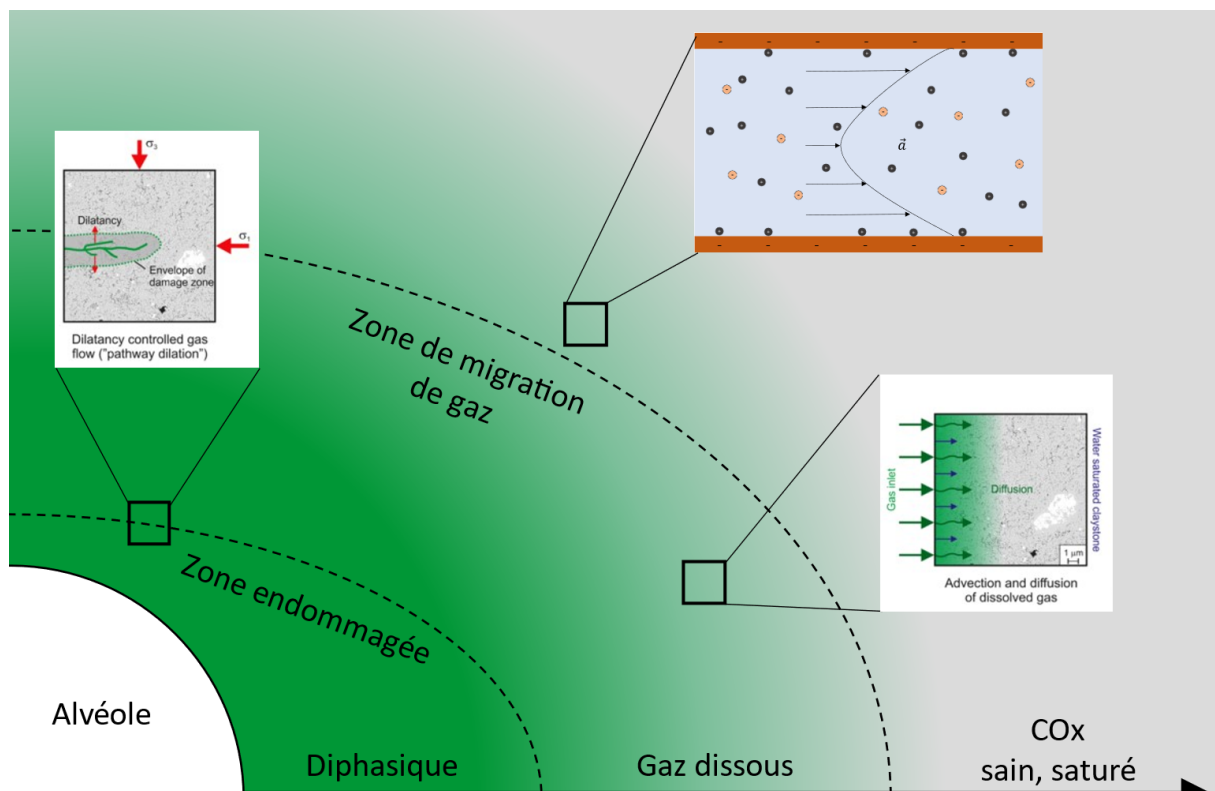


Figure 24 : migration du gaz depuis l'alvéole de stockage, zoom sur les deux zones d'intérêt : écoulements visco-capillaires en champs proche et advection diffusion en champs lointain.

Pour mener à bien ces objectifs, j'ai donc développé trois modèles spécifiques pour étudier chacun de ces couplages, en utilisant deux des méthodes numériques présentées précédemment. La méthode *Smoothed Particle Hydrodynamics* dite SPH aura permis de développer les couplages hydrochimique et hydromécanique. La méthode *Lattice Boltzmann* dite LBM aura servi à développer le couplage électrocinétique. Chacun des chapitres de cette thèse se concentre sur un couplage en particulier.

Dans le chapitre 3 je présente le modèle capable de simuler le séchage d'un matériau nanoporeux à l'échelle des pores en utilisant une simulation numérique directe basée sur la méthode SPH. On modélisera des écoulements diphasiques dominés par la capillarité avec

évaporation et condensation aux interfaces liquide-gaz, couplé à la diffusion de vapeur d'eau en phase gazeuse, ainsi que l'effet Kelvin, qui est une caractéristique spécifique des nanopores. Ce modèle peut simuler l'évaporation et/ou la condensation sur des interfaces mobiles multiples mais distinctes en tenant compte de la pression capillaire local liée au rayon de pore de chaque interface. Le modèle a été appliqué à des géométries simplifiées de réseaux de pores avec distribution des diamètres de pores. Les régimes de séchage ont été étudiés. La phénoménologie est très précise et propre à compléter les travaux existants, tant qualitativement que quantitativement. Cela peut aider à contrôler et à prédire la dynamique des liquides multiphasiques dans un milieu poreux.

Le chapitre 4 présente les travaux effectués sur le couplage hydromécanique à l'échelle des pores, toujours basé sur la méthode SPH. C'est le comportement élasto-endommageable sous l'effet d'une contrainte générée par la montée en pression d'un fluide adjacent qui est à l'étude. Le chapitre présente des cas de validation effectués pour le comportement de la phase élastique ainsi que l'endommagement de celle-ci, conduisant à la création de fractures.

Le chapitre 5 concerne la mise en place d'un programme capable de modéliser les couplages électro-cinétiques à l'échelle des pores. Le modèle, basé sur la méthode LBM, sera présenté en détail. Les simulations de vérifications du modèle seront ensuite présentées pour chacun des phénomènes pris en compte indépendamment, puis pour un problème couplé. Pour finir, le programme développé sera utilisé pour étudier les couplages EC avec des paramètres correspondant à ceux du COx.

Enfin, la conclusion générale fait le bilan de ce qu'apportent les différents modèles ayant été développés et étudiés ainsi que les perspectives que peuvent offrir chacune des d'approche.

2.8 Méthodologie adoptée

Pour répondre aux problématiques posées en section 2.7, nous avons choisi d'utiliser les méthodes numériques les plus adaptées aux phénomènes mis en jeu. Me focalisant sur la phénoménologie à l'échelle des pores, de quelques dizaines de nanomètres tout au plus, pour lesquels une observation directe des mécanismes en jeu est impossible, seule une étude numérique nous permettra d'analyser en détail la physique impliquée.

Nous utiliserons une approche ciblée par mécanisme avec une méthode appropriée, avec pour horizon un modèle complet prenant en compte tous les phénomènes et dont la résolution serait potentiellement très couteuse en temps de calcul surtout en combinaison avec des images 3d. C'est pour cela que je me suis attaché tout au long de ma thèse à implémenter

ces méthodes dans des codes de simulations multiphysiques parallélisés sur GPU de manière à pouvoir intégrer les couplages étudiés dans ma thèse à ceux déjà intégrés, tout en maintenant des performances numériques optimales. Pour les couplages hydromécaniques et hydrochimique (évaporation), la méthode SPH a été privilégiée. Pour le couplage électrocinétique, c'est la méthode LBM qui a été préférée.

Les problèmes hydromécaniques et hydrochimique sont tous deux dynamiques et présentent des interfaces mobiles. En effet, sous l'effet de la pression porale, les parois du squelette solide peuvent se déplacer, entraînant un gonflement ou une contraction du matériau. Lors de l'évaporation, c'est l'interface entre l'eau et l'air qui se déplace. La nature lagrangienne de la méthode SPH est donc appropriée. De plus, les équations aux dérivées partielles se prêtent particulièrement bien à la discrétisation SPH, permettant de regrouper différents comportements sous une même formulation. Les équations sont résolues pour chaque particule avec la méthode SPH, ce qui convient aussi à une parallélisation massive des calculs.

La méthode LBM s'avère être plus adaptée au couplage électrocinétique. Les interfaces sont fixes et la méthode est en formulation eulérienne. Aussi adapté à une parallélisation massive grâce à sa résolution des équations par cellule, la méthode LBM sera plus rapide que la méthode SPH de par sa nature eulérienne. Les couplages solide- fluide y sont très robustes et les travaux en électrocinétique déjà existant sont prometteurs quant à nos ambitions (Yoshida et al., 2014).

C'est donc une caractérisation du COx à l'échelle du pore entièrement numérique qui est proposé dans cette thèse. Deux méthodes complémentaires, la SPH et la LBM, seront mis en œuvre. Chacune présentant les caractéristiques appropriées à l'étude des phénomènes qui nous intéressent.

Chapitre 3

Le séchage

Ce chapitre reprend les résultats de notre article publié dans la revue scientifique *Physics of Fluids*, et dont le titre est *Drying in nanoporous media with Kelvin effect: capillary imbibition against evaporation by smoothed particle hydrodynamics method*. Il est accompagné d'un résumé et d'une conclusion traduits en français ainsi que d'une étude complémentaire où nous avons analysé plus en détail la contribution de ces processus d'évaporation dans la mise en place de chemins percolants au niveau du CO_x. Nous avons regardé en particulier dans cette dernière partie comment les effets d'advection et de séchage interagissent et se combinent durant la migration du gaz.

3.1 Résumé

La compréhension des processus de séchage dans les milieux nanoporeux revêt une grande importance dans de nombreuses situations technologiques et industrielles. Pour mieux comprendre comment le gaz se déplace à travers les roches argileuses, d'intérêt pour l'élimination souterraine des déchets radioactifs, nous proposons d'utiliser des simulations numériques directes à l'échelle des pores. Dans cette étude, nous utilisons la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics, qui s'est avérée être une approche efficace pour simuler la dynamique des fluides complexes au sein des milieux poreux à l'échelle nanométrique. Nos simulations considèrent un écoulement à deux phases dominées par la capillarité avec évaporation et condensation aux interfaces liquide-gaz, couplées à la diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse, ainsi qu'à l'effet Kelvin, qui est une caractéristique spécifique des nanopores. Notre modèle d'évaporation-condensation est validé par rapport à des solutions analytiques. La taille du support compact de la fonction noyau et la densité des particules nécessaires pour obtenir des résultats précis et stables de la pression capillaire sont étudiées. Les régimes de séchage, dominés par la capillarité et dominés par l'évaporation, sont explorés. Un effort spécifique est fait pour mettre en évidence l'influence de l'effet Kelvin sur la désaturation et la création de chemins préférentiels pour l'écoulement du gaz, ainsi que son impact sur le taux de séchage. Le rôle de la condensation due aux conditions locales de concentration de la vapeur est également souligné.

3.2 Article

Drying in nanoporous media with Kelvin effect: capillary imbibition against evaporation by smoothed particle hydrodynamics method.

Nathan Amrofel^{1,*}, Magdalena Dymitrowska², Amaël Obliger³, Anne-Julie Tinet¹ and Fabrice Golfier¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, F-54000 Nancy, France

² PSE-ENV/SPDR/LETIS, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Fontenay-aux-Roses, France

³ Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux – Bordeaux INP – CNRS, UMR 5255, F-33400 Talence, France

* Corresponding author: Bâtiment E - 2 rue du Doyen Marcel Roubault - 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX - France • 0.(033)7.50.90.42.72 • nathan.amrofel@univ-lorraine.fr

Understanding drying processes in nanoporous media is of great importance in many technological and industrial situations. To better understand how gas moves through clayey rocks, of interest for underground disposal of radioactive wastes, we propose using pore-scale direct numerical simulations. In this study, we use the Smoothed Particle Hydrodynamics method, which has proved to be an effective approach for simulating complex fluid dynamics within porous media at the nanoscale. Our simulations consider capillary-dominated two-phase flow with evaporation and condensation at liquid-gas interfaces, coupled to the diffusion of water vapor in the gas phase, as well as the Kelvin effect, which is a specific feature of nanopores. Our evaporation-condensation model is validated against analytical solutions. The size of the compact support of kernel function and the particle density required to obtain accurate and stable results of capillary pressure are investigated. Drying regimes, capillary-driven and evaporated-driven, are explored. A specific effort is made to highlight the influence of the Kelvin effect on desaturation and the creation of preferential paths for gas flow, as well as its impact on drying rate. The role of condensation due to local vapor concentration conditions is also emphasized.

Keywords: Liquid dynamics - Nanoporous media – Kelvin effect – Evaporation – Condensation

1. Introduction

Deep geological radioactive waste disposal projects usually foresee the burial of large quantities of metallic materials used for waste packaging and support elements, or incorporated as waste itself. After closure of a repository, a significant amount of hydrogen is expected to be produced by both anaerobic corrosion and water hydrolysis [38]. In the case of the French Cigéo project, it is estimated that gas production will exceed the diffusion capabilities of the Callovo-Oxfordian (COx) host rock and that a distinct gas phase will appear [3,14]. For the long-term safety assessment of a repository, it is essential to thoroughly investigate how gas generation, accumulation and migration can affect its

predefined properties. In particular, heat and mass transfer between the gas phase and the water-saturated pores of the host rock are expected, leading to progressive desaturation of some pores. Mass transfer of water from the liquid to the gas phase can facilitate gas phase propagation into the clay matrix and lead to formation of new percolating pathways that would otherwise be unavailable due to insufficient gas pressure as compared to the gas entry pressure [32]. On the opposite, pore resaturation may also occur locally through condensation, driven by changes in relative humidity or temperature differences between the gas phase and the rock surface, which would contribute to stabilizing the advancement of the drying front.

Mass transfer phenomena between phases are controlled by thermodynamic conditions at the liquid-vapor interfaces within the pores, and these evaporation-condensation processes have been largely studied in the context of porous media drying [2,24,32,40,45]. Direct numerical simulation methods are still being developed and improved to simulate the process of evaporation, such as the volume-of-fluid method[11,41,43], molecular dynamics[6,23,55], the level set method[31,37] and Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)[50,53]. However, the competition between drying forces (driven by vapor-liquid equilibrium conditions and thus by the equality of chemical potentials) and capillary forces (i.e., surface tension) becomes exacerbated as pore size decreases. Evaporation is also closely linked to diffusion, which usually prevails for low-permeability materials, since diffusion defines the ability of the gas phase to transport water vapor molecules away from the fluid interface and hence may limit the evaporation rate. As a consequence, the prediction of drying patterns in nanoporous materials remains particularly challenging and not fully understood [2,32]. The equilibrium vapor concentration, and therefore the capacity of the gas phase to accommodate water molecules in the vicinity of the water-gas interface, is generally defined through the Kelvin-Laplace equation [4]. This relationship links thermodynamic conditions and capillary phenomena. In other words, the ability of the gas phase to contain water molecules at a given scale is depends on temperature and the local pressure difference between phases [15]. Also, some extensions of the Kelvin equation have been developed, taking into account multicomponent fluids and real gas effects [51]. For pores smaller than 8nm diameter, it is accepted that fluid properties vary across the pore, which strongly influences the validity of the Kelvin equation [4,56]. However, Boğan et al. [8] have recently demonstrated using molecular dynamics simulation the relevance of the continuous medium hypothesis for pore diameter greater than 3nm within a clayey material when slip conditions are used. This finding was supported experimentally by Yang *et al.* [52], who have shown that the Kelvin equation remains valid at a scale comparable to the size of water molecules in strongly hydrophilic capillaries.

Up to now, many studies have investigated fluid behavior and vapor transport in nanopores. Various and complex evaporation models have been developed where interfacial tension, disjoining pressure, rarefaction effect, and real gas effect [20] are taken into consideration under thermodynamic equilibrium or non-equilibrium conditions [28,30,47] but Kelvin effect has still been neglected. In

contrast, other researchers [33,51] have focused on the capillary condensation phenomenon driven by the Kelvin effect. Nanopore deformation induced by condensation has been also revealed by Günther et al. [22]. Their works have provided insights into the influence of nanopore geometry on gas dynamics coupled with liquid-vapor mass transfer. However, all of these studies remain limited to a single nanopore and cannot capture the dynamics of evaporation fronts at the pore network scale. The main purpose of this study is to address this limitation.

The CO_x claystone presents a large pore size distribution centered between 1-100 nm, and the mesopores, i.e., between 2 and 50 nm [3] are likely to dominate its flow and transport properties. Thus, they remain within the range of validity of the Kelvin-Laplace equation. Modeling the evaporation process independently aims to study its role in easing gases migration into the clay rock in spite of important capillary pressure. Several approaches can be used for extensive pore-scale modeling. For the smallest pore sizes, molecular dynamics is preferred when validity the validity of continuum approaches is questionable, but is limited to single or double nanopores [54] due to excessive computational costs. On the other side, pore network models (PNM) are largely used to simulate drying patterns in larger mesoporous systems, but this phenomenological approach suffers from limitations due to physical or geometrical simplifications when it comes to the understanding of the drying mechanism [27,32]. A recent PNM study including Knudsen and Kelvin effects [32] has, however, highlighted drastic impact of the latter phenomenon on drying patterns. In our work, the SPH method has been used because of its ability to deal with interface problems while preserving a fine description of physical processes [29,34,36]. An in-house SPH code has been recently developed at IRSN, capable of simulating two-phase flow in a 3D porous medium sample [17,18,39]. A drying algorithm with Kelvin effect, vapor diffusion, and water evaporation-condensation has been implemented for the purpose of this study. The objective is to examine the contribution of various mechanisms at stake and the role of coupling between these processes into the drying pattern dynamics. To our knowledge, such study has never been conducted at the pore scale.

The structure of the article is as follows. The physical phenomena that our model takes into consideration are presented in Section 2. Section 3 provides numerical discretization of the model equations. In Section 4, after preliminary validation tests, we investigate the impact of the Kelvin effect impact on 2D pore networks through simulations and present a sensitivity analysis of model parameters. Finally, in Section 5 we resume our conclusions and discuss some perspectives for application of our work within radioactive waste geological disposal projects.

2. Conceptual model

We consider hereafter a rigid porous medium whose solid skeleton constitutes s-phase, such as the one sketched in Figure 1. The pore space is composed of mesopores, large enough so that a continuum approach can be applied everywhere. The medium is initially fully saturated with liquid

(wetting phase, denoted by subscript w) in contact with gas (non-wetting phase, denoted by subscript g). Figure 1 illustrates the overall phenomena at the scale of an idealized 2D pore network and with a focus on an isolated pore. The phenomena considered at the pore scale in the present model are vapor diffusion in the gas phase, the capillary effects (contact angle, surface curvature and tension resulting in pressure difference), evaporation and condensation including Kelvin effect,

Due to low permeability of the CO_x host rock, we consider the assumption of slow drying so that we have low Reynolds and Péclet numbers during our simulations. Given small characteristic length scale of the computational domain (less than a micrometer), gravity effect, density and temperature gradients are neglected. Fluid-solid interactions and the resulting disjoining pressure are also not taken into account [26]. Temperature is assumed to be constant in the system.

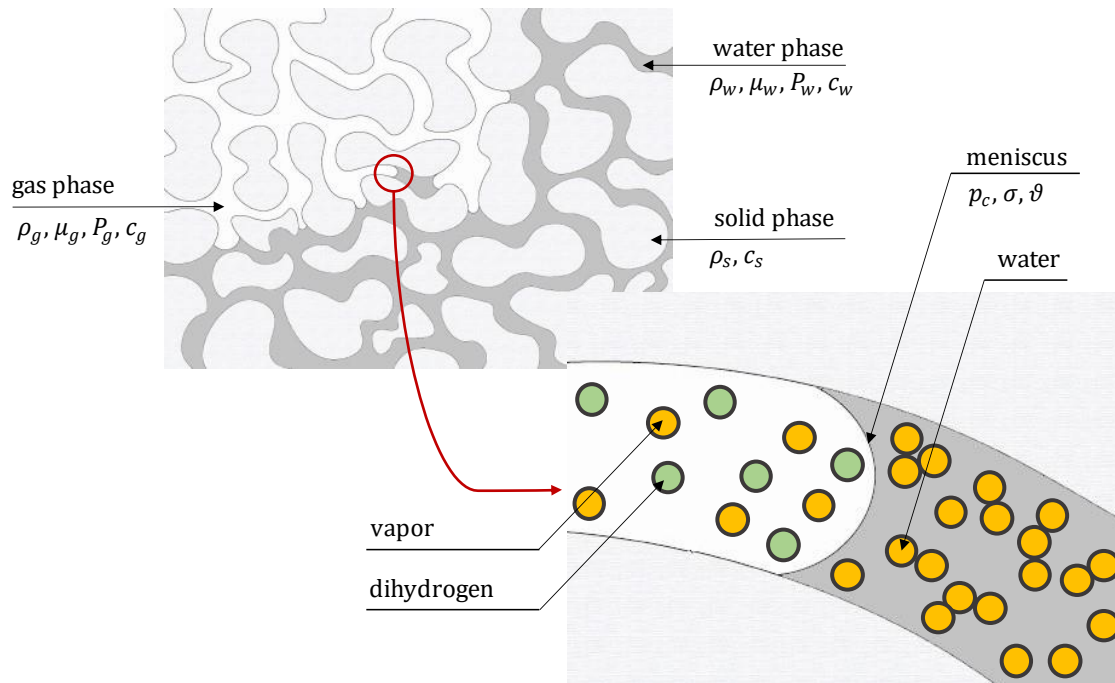


Figure 1: Schematic description of the nano-porous system as considered in this work. Gas phase progresses into clay matrix due to evaporation and diffusion of pore liquid in the form of vapor from liquid/gas interfaces.

Water is present in gaseous (vapor) and liquid phases, and mass transfer process at gas/water interfaces is controlled by Kelvin-Laplace equation. Gas phase is considered to be composed of two components: water vapor and hydrogen. In nano- and micropores, water vapor partial pressure is much too low to maintain mechanical equilibrium at liquid-gas interface. Therefore, the total pressure in the gas phase will be treated as constant, irrespective of variations in vapor concentration. In addition, low solubility of hydrogen allows us to neglect its dissolution and diffusion in liquid phase. Finally, owing to strong adsorptive surface forces present in the CO_x rock, it is expected that thin

water films subsist at the surface of clay minerals even after drainage [21]. While not directly considered in our model, slippage characteristic length at the gas/fluid interface should be relatively small, and thus we will neglect rarefaction effects. According to [32], the Knudsen effect does not have either a significant influence on the resulting gas invasion pattern which supports this assumption. In any case, considering Knudsen diffusion would lead to reduce the diffusion coefficient. Such parameter variation effect on the evaporation rate and the drying pattern can be analyzed through the modification of the governing dimensionless numbers as discussed hereafter (see Section 5)

In the following sections, the physical model and the associated equations will be detailed. We will start by presenting how the flows are modeled, taking into account transfer processes. Then, we will focus on the boundary and interface conditions.

2.1. Pore-scale equations

Description of motion of fluids as continuous phases is useful to establish force equilibrium at liquid/gas interface. At pore scale, Navier-Stokes equations in their simplified forms [42] are used to model two-phase flow of weakly compressible fluids at low Reynolds numbers. There is no external pressure acting as a driving force for fluid motion. However, particle displacements still occur, induced by capillary forces either locally from the deformation of the liquid-gas meniscus, or at the scale of the pore network where a pressure gradient may be generated by difference in capillary pressures between pore throats of different diameters. Note that all mass balance equations will be expressed in Lagrangian formulation with the material derivative denoted D/Dt . The mass conservation for fluid phases is then stated as:

$$\frac{D\rho_{w,g}}{Dt} = -\rho_{w,g}\nabla\cdot\mathbf{v}_{w,g} \quad (1)$$

with ρ density and v velocity of fluid. Indices w or g indicate the phase described (w liquid, g gas). For Newtonian fluids, the momentum equations can be expressed as:

$$\rho_{w,g}\frac{D\mathbf{v}_{w,g}}{Dt} = -\nabla p_{w,g} + \mu_{w,g}\Delta\mathbf{v}_{w,g} \quad (2)$$

with μ the dynamic viscosity of fluid and p local pressure of the fluid. Equation (2) can be also presented in its dimensionless form as:

$$Re_{w,g}\frac{D\mathbf{v}'_{w,g}}{Dt'} = -\frac{1}{Ca_{w,g}}\nabla p'_{w,g} + \Delta\mathbf{v}'_{w,g} \quad (3)$$

with $Re_{w,g} = \rho_{w,g} v_{int} L / \mu_{w,g}$, $Ca_{w,g} = \mu_{w,g} v_{int} / \sigma_{wg}$, L is the characteristic length (i.e., pore-throat size), v_{int} is an average drying velocity and σ_{wg} is the surface tension coefficient between gas and water phases. We used the following variables: $x' = x/L$, $t' = t v_{int}/L$, $\mathbf{v}'_{w,g} = \mathbf{v}_{w,g}/v_{int}$ and $p' = p_{w,g} L / \sigma_{wg}$. Similar definitions hold for momentum equation in gas phase, but we will only use Re_w and Ca_w in our analysis since we will keep the density and viscosity ratio (or mobility defined as $M = \mu_w/\mu_g$) equal to one in our simulations. Such an assumption allows for a more efficient computation using SPH and remains acceptable as gravitational and viscous effects (low capillary number) are negligible compared to other phenomena in the present study. The interface displacement velocity v_{int} being expected to be very low, Reynolds number will be low enough to neglect inertial terms. In addition, the continuity of the viscous stress tensor will be ensured at fluid-fluid interfaces. The pressure p will be linked to density ρ using a linear compressibility relation:

$$p_{w,g} = c_{w,g}^2 (\rho_{w,g} - \rho_{w,g}^0) \quad (4)$$

with c speed of sound, often used as a numerical parameter [12,13], and ρ^0 some reference fluid density.

The vapor can be considered as a tracer component, and we will solve mass transport by using a simple advection-diffusion equation. The most important physical parameter is then the saturated vapor concentration C_s , which is the maximum vapor concentration possible in the system at a given temperature. To model the diffusion of vapor in gas phase, Fick equation is used [7,16] as follows:

$$\frac{DC}{Dt} = \nabla \cdot (D_v \nabla C) \quad (5)$$

with C vapor concentration in gas phase and D_v vapor diffusion coefficient. The dimensionless form of equation (5) is:

$$\frac{DC'}{Dt'} = \nabla \cdot \left(\frac{1}{Pe} \nabla C' \right) \quad (6)$$

where Péclet number is defined by $Pe = v_{int} L / D_v$ and dimensionless vapor concentration C' is equivalent to relative humidity such as $C' = C / C_s$.

Finally, to further interpret and identify the drying patterns, a dimensionless evaporation-capillary number ε will also be introduced. It is calculated as ratio between characteristic times of evaporation and capillarity. Inspired by [5,25,46], the formulation was modified to take into account pore-scale features and Kelvin effect. It can be written as follows:

$$\varepsilon = 12 \frac{Ca_w}{Pe} \Delta C' C'_s \quad (7)$$

with $\Delta C' = \frac{C_{eq} - C_{in}}{C_s}$ and $C'_s = \frac{C_s}{\rho_w}$. A construction of ε can be found in Appendix A.2.

2.2. Boundary conditions

Given mostly nanometric pore size distribution of COx and our model assumptions, we will use Kelvin equation (8) to locally define equilibrium vapor concentration at each liquid-gas interface. It defines the change in ability of gas phase to accommodate water molecules, making a link between thermodynamic conditions and capillary phenomena:

$$\frac{C_{eq}}{C_s} = \exp\left(-\frac{P_c M}{\rho_w R T}\right) \quad (8)$$

where C_{eq} is equilibrium vapor concentration induced by capillary forces at curved meniscus, C_s is saturated vapor concentration, P_c capillary pressure, M is molecular weight of vapor, ρ_w density of liquid water, R universal gas constant, and T temperature. As stated before, we consider liquid phase to be saturated with all other components of the gas phase so that gases dissolution and diffusion in water can be neglected.

The difference in intermolecular interactions and/or density between two immiscible fluids causes surface tension effects at the interface between them. The resulting macroscopic force acting on particles near this interface tends to minimize its surface, and in presence of a solid surface with a wettability difference, it generates a pressure jump P_c between the two fluids. In presence of a solid phase forming a capillary tube, the law describing capillary pressure is classically written as [19]:

$$P_c = p_g - p_w = \sigma_{wg} \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (9)$$

where surface tension σ_{wg} is considered constant along the interface with $\hat{\mathbf{n}}$ unit vector normal to the interface. The description of interfaces between two immiscible fluids is a critical point of multiphase flow modeling by continuous methods. Capillary pressures generated at the scale of nanoscopic pores are significant (up to several tens of MPa). Under such conditions, a redistribution of pore water from larger to smaller pores occurs. Finally, at the fluid/solid interface a no-slip condition is imposed:

$$\mathbf{v}_{w,g}(\mathbf{r}_i) = 0 \quad (10)$$

where $\mathbf{v}_{w,g}$ denotes velocity of the fluid. Zero flux conditions are therefore applied to the walls, and mass is perfectly conserved in the system. No vapor mass transfer is supposed between gas and solid phases, and we have:

$$D_v \nabla C \cdot \mathbf{n}_s = 0 \quad (11)$$

where \mathbf{n}_s is normal unit vector orthogonal to interface and pointing toward solid wall. Dirichlet condition will be applied to one external surface of porous medium:

$$C = \Gamma \quad (12)$$

where Γ is a constant. This condition will simulate contact with controlled-humidity air, while a no-flux condition will be imposed on the opposite side. The boundary conditions presented above, for each phase and for each phenomenon considered, will be applied in all simulations presented in this article.

3. Numerical model

In this section, a brief introduction to basic principles of SPH method will be provided, and the set of equations for evaporation-condensation model that has been presented above will be discretized. The flow equations and the curvature model have been previously presented in detail [39] and will be only briefly recalled.

3.1. SPH method

Among the methods for simulating the hydro-mechanical behavior of continuous media, the SPH is characterized by the absence of fixed mesh, its Lagrangian nature, and its remarkable adaptability to massive parallelization due to its quasi-local structure. Indeed, the medium is discretized by a cloud of material points of constant mass, and for each equation of movement is solved. In the case of fluids, these material points are often referred to as particles.

The starting point of SPH method is a convolution of a function $f(\mathbf{x})$ by Dirac delta function δ as follows:

$$f(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} f(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}' \quad (13)$$

where \mathbf{x} and \mathbf{x}' denote positions. The properties of the Dirac delta function being $\delta(x = 0) = +\infty$, $\delta(x \neq 0) = 0$ and $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$. To create a numerically useful approximation of $f(\mathbf{x})$ denoted $\langle f(\mathbf{x}) \rangle$, the singular form of δ is replaced by a smoothing kernel function $W(\mathbf{x} - \mathbf{x}', h)$ such as:

$$\langle f(\mathbf{x}) \rangle = \int_{\Omega} f(\mathbf{x}') W(\mathbf{x} - \mathbf{x}', h) d\mathbf{x}' + O(h^2) \quad (14)$$

with h the smoothing length, and such that:

$$W(\mathbf{x} - \mathbf{x}', h) = 0 \quad (15)$$

for $(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \geq h$.

To ensure the consistency of the method, the kernel function $W(\mathbf{x} - \mathbf{x}', h)$ must also fulfill the following conditions:

$$\begin{cases} \lim_{h \rightarrow 0} W(\mathbf{x} - \mathbf{x}', h) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \\ \int_{\Omega} W(\mathbf{x} - \mathbf{x}', h) d\mathbf{x}' = 1 \end{cases} \quad (16)$$

Finally, discrete approximation $\langle\langle _ \rangle\rangle$ of equations (14) is constructed by replacing the continuous form by a sum over a set of material points such that:

$$\langle\langle f(\mathbf{x}_a) \rangle\rangle = \sum_{b=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} f(\mathbf{x}_b) W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (17)$$

$$\langle\langle \nabla f(\mathbf{x}_a) \rangle\rangle = \sum_{b=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} f(\mathbf{x}_b) \nabla W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (18)$$

$$\langle\langle \nabla \cdot f(\mathbf{x}_a) \rangle\rangle = - \sum_{b=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} f(\mathbf{x}_b) \cdot \nabla W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (19)$$

with $V_b = m_b/\rho_b$ the volume associated with the material point b , m_b its mass, and ρ_b its density.

The cubic B-spline function proposed by Monaghan et al. [35] has been used as kernel W :

$$W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) = \xi \begin{cases} \frac{2}{3} - r^2 + \frac{1}{2}r^3 & 0 \leq r < 1 \\ \frac{(2-r)^3}{6} & 1 \leq r < 2 \\ 0 & r \geq 2 \end{cases} \quad (20)$$

where r is the normalized spacing between particles given by $\|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b\|/h$, and ξ is a parameter depending on whether the domain is defined in one, two, or three dimensions (respectively $1/h$, $15/(7\pi h^2)$, and $3/(2\pi h^3)$).

3.2. Flow equations

SPH version of the continuity equation can be written as:

$$\frac{D\rho_a}{Dt} = \rho_a \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b) \cdot \nabla W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (21)$$

It is common to replace it by a simpler formulation, the SPH discretization equation (1) of the density field, which guarantees an exact conservation of the mass:

$$\rho_a = \sum_b m_b W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (22)$$

The momentum conservation equation can be written as follows:

$$\begin{aligned} \frac{D\mathbf{v}_a}{Dt} = & - \sum_b \left(\frac{p_b}{\rho_b^2} + \frac{p_a}{\rho_a^2} \right) m_b \nabla W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \\ & + \sum_b \frac{4\mu_a\mu_b}{\mu_a + \mu_b} \frac{m_b}{\rho_b\rho_a} \frac{\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b}{\|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b\|} \frac{\partial W(r_{ab}, h)}{\partial r_{ab}} + \frac{\mathbf{F}_s}{\rho_a} \end{aligned} \quad (23)$$

Combined with a method to determine forces at the interfaces, presented hereafter, the Navier-Stokes equation solved in both phases allows the establishment of a smooth fluid-fluid interface.

3.3. Curvature

We use the continuum surface force (CSF) model initially developed by Brackbill et al. [10] and widely adapted and used in the SPH framework [48]. It assigns a constant color value to each particle in a given phase (liquid, gas, solid). The most straightforward approach is to assign to liquid and gas SPH particles color parameters $c_w = -1$ and $c_g = 1$, respectively. Then constant color value assigned to the solid phase is:

$$c_s(\mathbf{x}) = \cos(\vartheta) \quad (24)$$

with ϑ contact angle between liquid and solid phases. Then it is possible to calculate $\hat{\mathbf{n}}$, the unit vector normal to the interface:

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\nabla c(\mathbf{x})}{\|\nabla c(\mathbf{x})\|} \quad (25)$$

The local curvature of the interface κ can be calculated as:

$$\kappa = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (26)$$

To generate curvature at the liquid-gas interface, a volumetric surface tension force $\mathbf{F}_{ts}(\mathbf{r})$ is computed, the magnitude of which is proportional to the local curvature of the interface κ :

$$\mathbf{F}_{ts}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sigma_{wg} \kappa \mathbf{n} \quad (27)$$

For improved precision, special treatment following [1,44] is added to the color fields and to forces applied at the triple contact line (2D) to obtain equilibrium contact angle ϑ .

Within the SPH method, the color field is obtained as follows:

$$c(\mathbf{x}_a) = \sum_{b=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} c_b W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (28)$$

The color function gradient vector is calculated by discretizing equation (28) as:

$$\mathbf{n}(\mathbf{x}_a) = \sum_{b=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} (c(\mathbf{x}_b) - c(\mathbf{x}_a)) \nabla W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (29)$$

This allows us to determine the interface local curvature κ given by (26) as:

$$\kappa(\mathbf{x}_a) = \frac{1}{\|\mathbf{n}(\mathbf{x}_a)\|^2} \sum_{j=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} (\mathbf{n}(\mathbf{x}_b) \|\mathbf{n}(\mathbf{x}_a)\| - \mathbf{n}(\mathbf{x}_a) \|\mathbf{n}(\mathbf{x}_b)\|) \cdot \nabla W(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b, h) \quad (30)$$

Following the calculation of κ , the local resultant force $\mathbf{F}_{ts}(\mathbf{r})$ is calculated using equation (27). The spatial distribution of particles near interfaces is then ruled by the CSF model, taking into account the contact angle between the wetting and the solid phases.

3.4. Evaporation-condensation model

In this section, we present the general idea of the evaporation algorithm in which a conversion of liquid particles into gas ones takes place, as illustrated by Figure 2. We start with diffusive flux from Eq. (5) that can be discretized as follows:

$$\frac{DC}{Dt}(\mathbf{x}_a) = \sum_{b=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} 2D_v \frac{(C_a - C_b)}{\|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b\|} \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \quad (31)$$

where $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b$. At each time step, vapor concentration C_{eq} (Eq. 8) driven by the interface curvature is imposed on gas particles located in the transition band near the liquid interface. The vapor mass injected at a gas particle i is calculated as $m_{inj} = (C_{eq}(x_i) - C(x_i)) * \frac{m_g}{\rho_g}$, where $C(x_i)$ is the preexisting vapor concentration at the particle i , m_g is the mass of gas particles and ρ_g is the density of gas particles. This mass gain is then deduced uniformly from mass counters associated with fluid particles present around x_i within the compact support of size h so that the total mass balance is verified. A similar algorithm holds for condensation. This local loss or gain of mass counters allows, in particular, for proper triggering of particle conversions to minimize mass balance instantaneous disequilibrium. The ability of gaseous particles to accommodate vapor is renewed by diffusion of the latter through the gas phase.

When the mass counter of a liquid particle reaches a mass loss equivalent to the mass of a liquid particle, a conversion into a gaseous particle is made and evaporation occurs. Similarly, when a counter of liquid particle reaches a mass gain equivalent to mass of liquid particle, the nearest gaseous particle is converted into liquid particle, and condensation occurs. The mass of a newly condensed water particle is then uniformly subtracted from the mass counters of surrounding

particles.

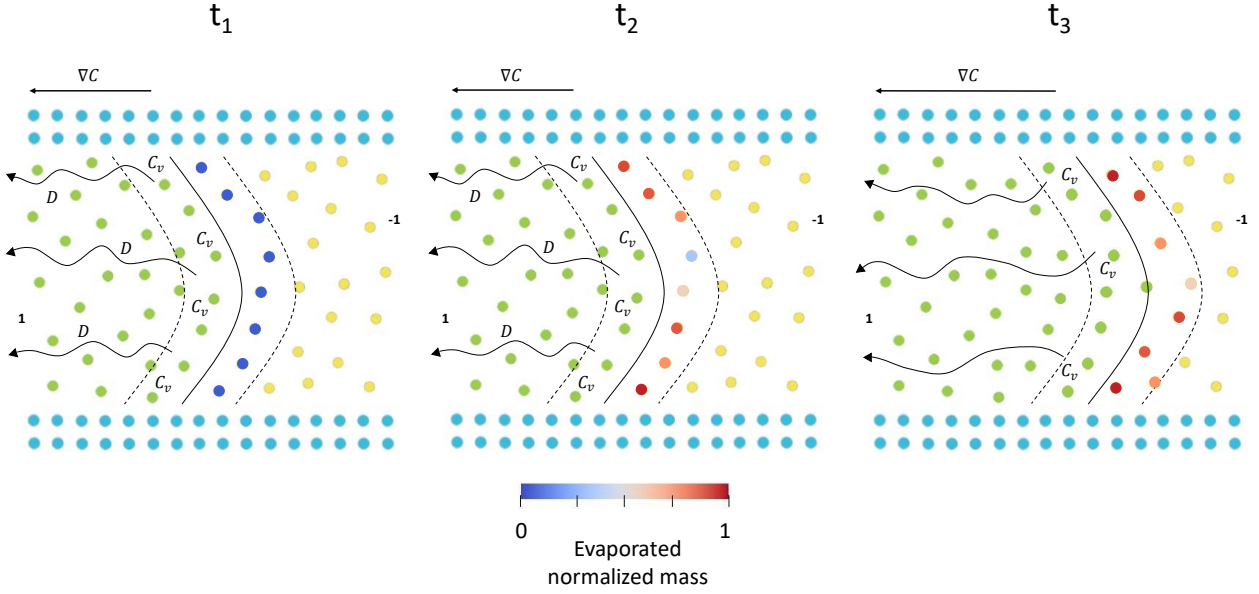


Figure 2: Illustration of SPH evaporation model. Green particles represent vapor-carrying gas, yellow particles represent water, and blue particles are solid rigid walls. The transition band is between the dashed lines. The solid line is the interface. Time t_1 is the initial time, counters are initialized to zero. The time t_2 shows the intermediary time before particle conversion. The time t_3 shows the interface moved after the conversion of some particles.

3.5. Numerical stability conditions

In the presence of viscous flow, pressure gradients, and capillary effects, minimum time step conditions must be respected to ensure stability of explicit time integration schemes. The corresponding CFL condition is detailed below:

$$\min \left\{ \begin{array}{l} \Delta t \leq 0.125 \frac{h^2}{9D}, \Delta t \leq \sqrt{\frac{\frac{1}{2}(\rho_f + \rho_g)}{2\pi\sigma}} h^3, \Delta t \leq 0.125 \frac{\rho h^2}{\mu}, \\ \Delta t \leq 0.25 \frac{h}{3c}, \Delta t \leq 0.25 \frac{h}{\|\mathbf{v}_{max}\|}, \Delta t \leq 0.25 \frac{h}{\|\mathbf{a}_{max}\|} \end{array} \right. \quad (32)$$

4. Validation Tests

To verify correct implementation of momentum and mass balance equations in our SPH model, we compared the numerical predictions to analytical solutions for a series of test cases and assessed the models' sensitivity to the compact support size h and the number of particles.

Each mechanism was first evaluated independently to guarantee the overall performance of the SPH model. For the sake of comparison, all results and variables will be presented dimensionless, as

defined in Section 2. The different test cases with the corresponding parameter values used in the simulations are gathered in Table I. The numerical values are set so that dimensionless characteristic numbers are as close as possible to the real conditions (argillite host-rock in a disposal) while boosting calculation times and improving convergence. A sensitivity analysis of physical parameters governing evaporation and condensation processes will be performed in section 5. Some physical values will be kept constant (e.g., contact angle) for computational purposes but results will be interpreted in terms of dimensionless numbers to entangle the contribution of different mechanisms and physical parameters to the drying pattern.

| Physical parameters | Symbol | Value | Unit |
|--------------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------------------|
| Liquid dynamic viscosity | μ_w | 10^{-3} | Pa.s |
| Gas dynamic viscosity | μ_g | 10^{-4} | Pa.s |
| Density ratio | ρ_w/ρ_g | 1 | / |
| Fluids sound velocities | $c_{w,g}$ | 5.0×10^{-1} | m.s ⁻¹ |
| Vapor saturation concentration | C_s | 19.7 | kg.m ⁻³ |
| Surface tension | σ_{wg} | 2×10^{-6} | N.m ⁻¹ |
| Contact angle | α | 20 | ° |
| Characteristic length | L | 1×10^{-2} | m |
| Diffusion coefficient | D_v | 1.25×10^{-5} | m ² .s ⁻¹ |

Table I: Parametrization of studied test cases.

4.1. Test case 1: Equilibrium capillary pressure between parallel plates

In order to rigorously calculate Kelvin equation at mesoscopic scale that drives evaporation, the SPH model must be capable of precisely determining the capillary pressure at liquid-gas interface in contact with solid walls. The Young-Laplace equation provides an analytical solution for simple geometries such as the 2D slit:

$$P_c = \frac{\sigma_{wg}}{R_c} = \frac{\sigma_{wg} \cos(\vartheta)}{R} \quad (33)$$

with R_c radius of curvature of meniscus and R pore radius. The calculation of capillary pressure based on this equation and using mean curvature is evaluated in our SPH code.

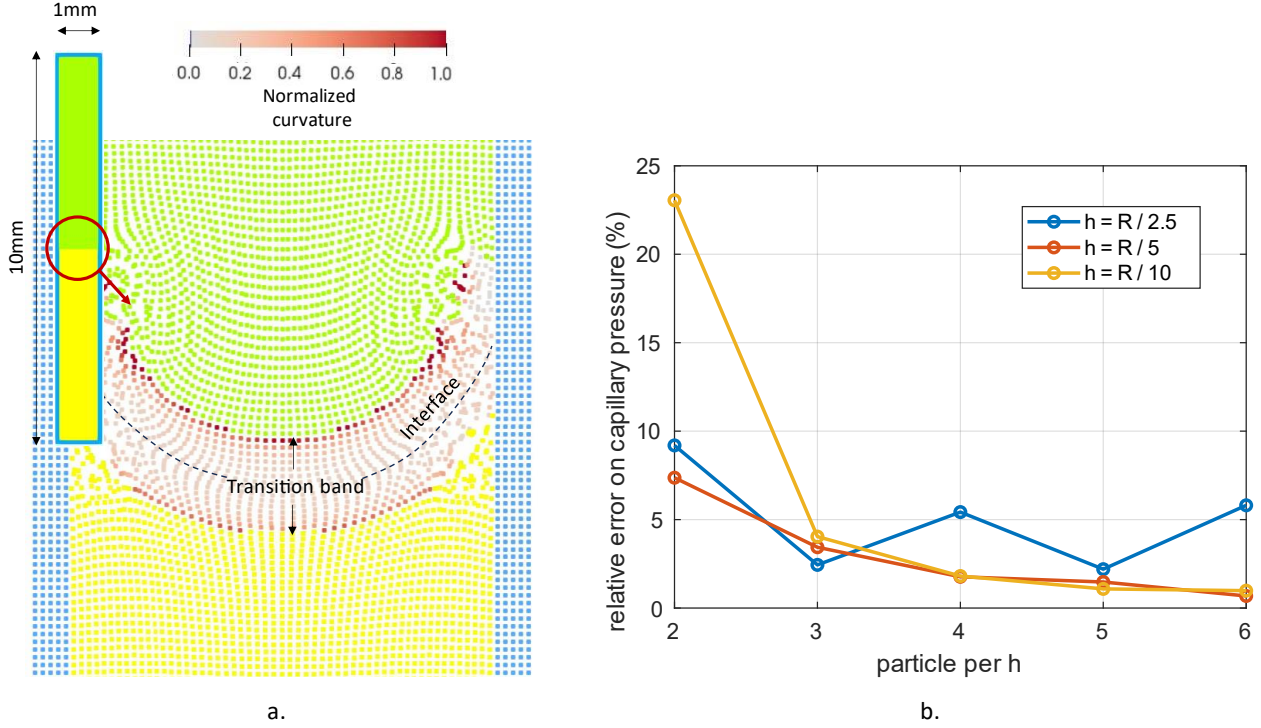


Figure 3: Verification of the SPH capillary model. a) Computational domain with a zoom on the gas-liquid interface with the solid phase in blue, the gas phase in green, and the liquid phase in yellow and red for curvature values inside the transition band. b) Relative error of numerical capillary pressure with respect to the Young-Laplace formula as a function of particle density.

We start from a closed, non-equilibrium system with two non-miscible phases (gas and water) separated by an initially flat interface. The two-dimensional simulation domain is shown in Figure 3a. The pressure is initially the same for both fluids, and we let the system converge to mechanical equilibrium. For a given contact angle, surface tension, and constant total mass within the system, the interface between two fluids gets deformed as a result of the influence of surface tension on each phase. A pressure difference then arises at the curved interface, as predicted by the Young-Laplace equation (33). After smoothing and normalizing the curved interface using the CSF model, as detailed in Section 3.3, we infer the computed curvature radius from the 2D image, and hence the numerical value of capillary pressure from Eq. (33). A sensitivity analysis of the numerical parameters of the SPH model, namely the size of the compact support h and the initial particle density, is also carried out. For the sake of calculation time, the interface has the same behavior whatever the dimension studied, the capillary tube measures 1mm wide by 10mm long. The capillary number is set so that $Ca \ll 1$. The evolution with time of relative error between analytical and numerical capillary pressure values is illustrated in Fig. 3b. For sufficient high radii of compact support over pore radius (to avoid wall effects), accuracy increases with increasing number of particles. Results indicate that the precision of the computed capillary pressure vapor concentration is numerically acceptable (relative

error less than 4%) for at least 5 h along the pore radius and 3 particles per h (i.e., about 28 particles per compact support of radius h). We will respect these numerical constraints in further simulations.

4.2. Test case 2: Evaporation in nanocapillary slit without capillarity and Kelvin effect

After validation of the capillary pressure evaluation for two fluids in equilibrium between flat plates, in this section the evaporation process is investigated separately. In the first step, we neglect both the Kelvin effect and capillary forces. In the absence of capillary effects, the interface between fluids is flat, and material points are not subjected to any force and therefore remain immobile. The two-dimensional simulation geometry is displayed in Figure 4. As depicted, we consider the evaporation of liquid phase through a flat and quasi-static interface coupled with the diffusion of vapor within the gas phase. The drying front behavior can therefore be considered unidimensional and can be compared with the following analytical solution (based on [7], details can be found in Appendix A.1.), which assumes a sharp transition at the interface and bulk liquid phase in which the concentration gradients are negligible:

$$d(t) = H \left(\sqrt{1 + 2 \frac{D}{H^2} \frac{C_s}{\rho_w} t} - 1 \right) \quad (34)$$

with $d(t) = z_1(0) - z_1(t)$ and $H = z_2 - z_1(0)$, where $z_1(t)$ is the position of the interface at time t and z_2 is the position of the boundary condition in concentration far from the liquid-gas interface. The evaporated mass and the vapor flux can be simply determined according to equation (34).

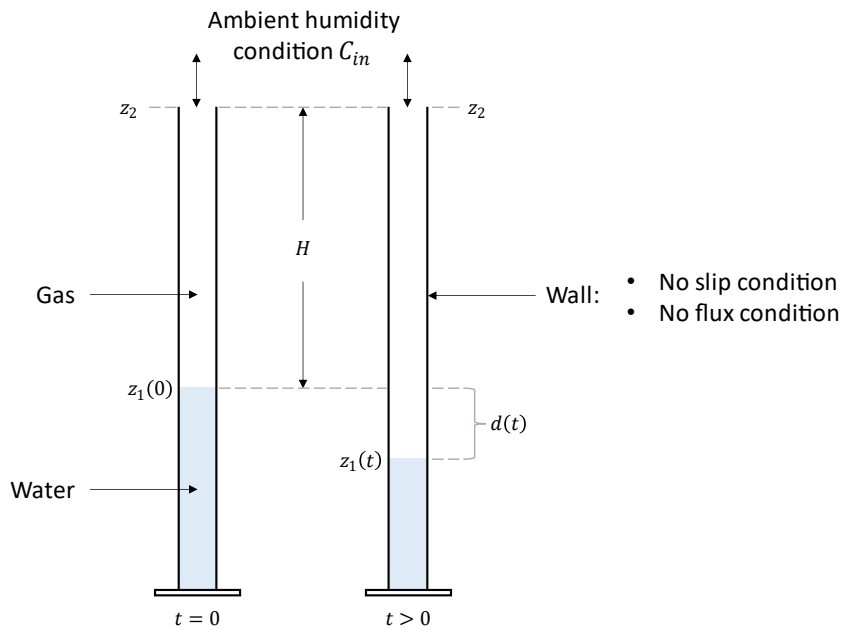


Figure 4: Geometry for simulation of evaporation between plates with quasi-stationary diffusion. The water level decreases very slowly due to evaporation and diffusion of water vapor in gas.

The simulation parameters are defined as follows: $C_s = 10 \text{ kg.m}^{-3}$ is the saturated vapor concentration, $D = 1.25 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ the coefficient of vapor diffusion in gas phase and $H = 10^{-3}\text{m}$ the distance between the interface $z_1(0)$ and z_2 , where the vapor concentration is set to zero. The fluids are each discretized into 600 particles.

Figure 5 shows the relative error of the vapor mass evaporated at the interface. It is defined as the ratio between the total error of the vapor mass (i.e., the difference between the analytical and computed vapor mass at a given time at the liquid-gas interface) and the computed value. After some initial equilibration time, the error drops to values less than 1%. The relative error on the evaporation length $d(t)$ also tends toward the error on diffused mass. The total mass conservation is automatically preserved by SPH – which is a significant asset of this method – since the particles themselves carry the mass, however, the residual error observed here comes from the choice of the evaporation algorithm and the discrete nature (mass, location) of fluid particles. Indeed, the phase conversion criterion was set at 0.5 times the mass of a water particle. Uncertainty in mass conservation is thus of the order of 0.5 of water particle mass, generating oscillations around the exact solution, as observed in Figure 5b. Another remarkable feature of the SPH method is the non-sensitivity of this technique to point organization with respect to principal axes, as illustrated in Figure 5a. The same error is found regardless of the spatial orientation of the domain, even for very small numbers of particles at the interface.

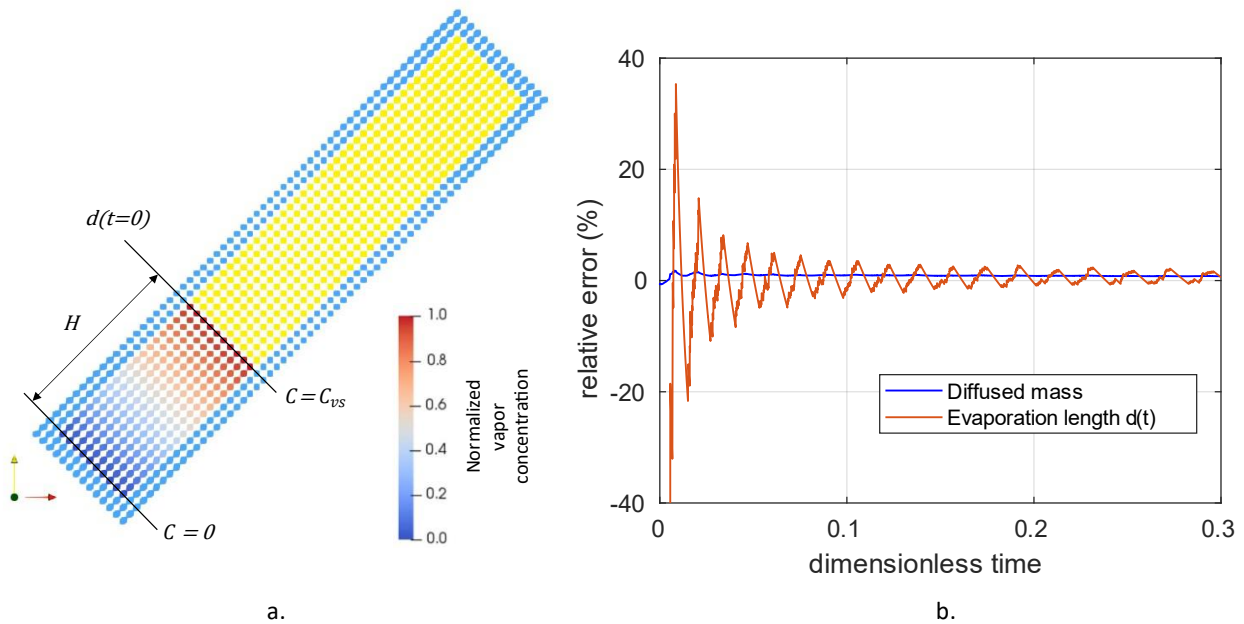


Figure 5: Verification of the SPH evaporation model without capillarity or Kelvin effect. a) simulation domain and dimensionless vapor concentration field. b) time variation of the relative error of evaporation length and vapor mass using the dimensionless time $t' = \frac{t v_{int}}{L_{domain}}$.

4.3. Test case 3: Evaporation in nanocapillary slit with capillary effect and Kelvin effect

This test case is similar to the previous one and based on the same numerical parameters but we take into consideration capillary and Kelvin effects as well. The analytical solution is modified by replacing the saturated vapor concentration by the equilibrium vapor concentration (7) as follows:

$$d(t) = H \left(\sqrt{1 + 2 \frac{D}{H^2} \frac{C_{eq}}{\rho_w} t} - 1 \right) \quad (35)$$

With parametrization chosen to reduce computational costs, the capillary pressure was too low for the Kelvin effect to be visible. Thus, the molar mass M in Eq. (8) has been artificially modified by a scaling factor of 3.25×10^8 to increase the Kelvin effect in this test case.

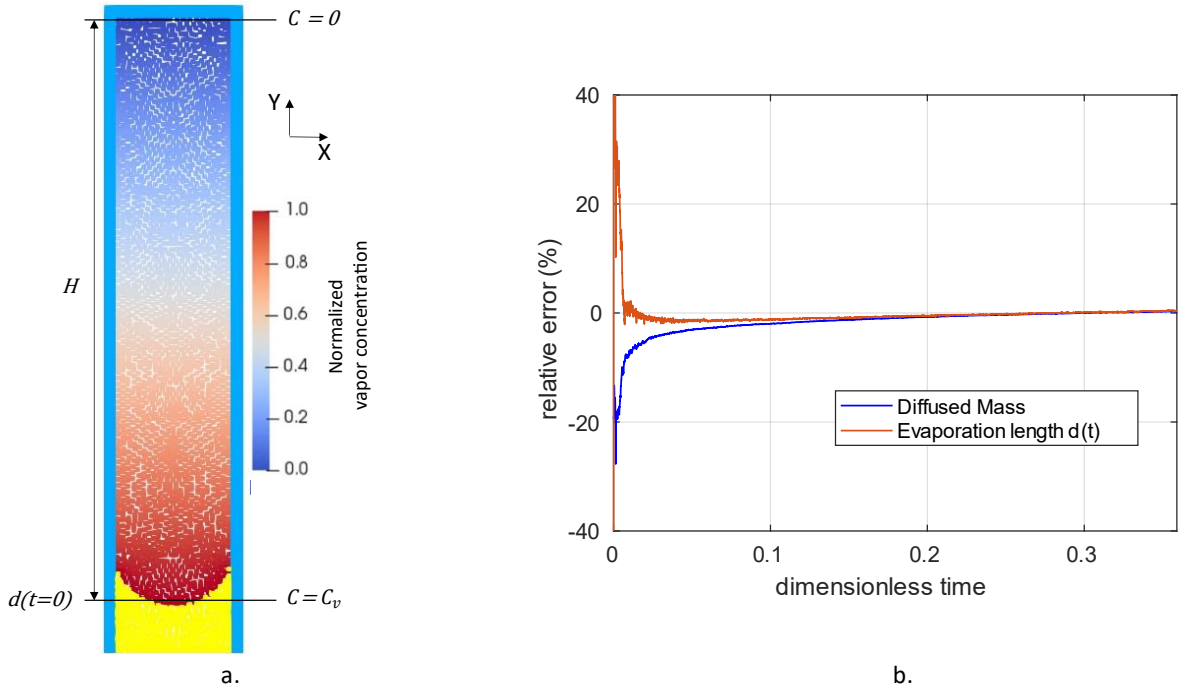


Figure 6: Verification of the SPH evaporation model with capillary and Kelvin effect. a) Geometry of the domain and dimensionless vapor concentration field. b) Relative error on the evaporation length function of dimensionless time $t' = \frac{t v_{int}}{L_{domain}}$.

To increase drying rate and to speed up simulations, the saturated vapor concentration is fixed at $C_s = 19.7 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$ so that the dimensionless equilibrium vapor concentration is then $C_{eq}/C_s = 0.88$. For this test, 9000 fluid particles are set. The results obtained with this set of numerical parameters are presented in Figure 6. The observed behavior is similar to the one observed without the Kelvin effect: the relative error of evaporation length tends towards the relative error of the mass

conservation at the interface, both are lower than 1%. As expected, the increase in number of particles contributes to reducing the numerical error. In addition, the capillary forces tend to promote uniform displacement of the drying front and reduce the discretization effect related to SPH since the interface is smoothed between each conversion of particles.

5. Application to nanometer-size pore networks

The geometry of the computational domain relies on idealized structures of connected pore networks due to the complexity of imaging clayrock pore spaces with narrow pores of a few nanometers. We will take advantage of this simplification to conduct a sensitivity analysis of physical parameters governing evaporation and condensation processes. Note that all the dimensionless numbers presented hereafter may vary locally since they are expressed at pore scale level. However, for the sake of simplicity, we only consider the averaged value of these dimensionless numbers at the network scale.

5.1. Evaporation patterns and regime diagram

In order to observe the impact of capillary and Kelvin effects on drying patterns, we focused first on 2D heterogeneous arrays of narrow pores. A 3x2 pore network is used as a representative case for evaporation. Interfaces labelling algorithm can be found in Appendix A.3. The channel diameters are distributed between 5 and 10 nm (i.e., between $5h$ and $10h$ per radius, h being the compact support length) as presented in Figure 7. Working with this type of distribution allows us to study the drying of a network not accessible to gas drainage without fracturing the medium, i.e., typically for pore diameters less than 20nm [9], for which the Kelvin effects are significant. The network is discretized by 145000 particles, including 92000 fluid particles. For these simulations, density (ρ_w/ρ_g) and viscosity (μ_w/μ_g) ratios are fixed to 1. Periodic conditions are applied to the lateral sides of the domain. Gas is present at the domain top with a constant humidity condition. At the bottom boundary a no-flux condition is set. A series of simulations is carried out to study the evaporation pattern's dependence on capillary forces, diffusion and evaporation rates. This influence is evaluated through different values of the following dimensionless numbers: Pe , Ca and the vapor density ratio $\Delta C' = \frac{C_{eq} - C_{in}}{C_s}$ (equivalent to ε), with C_{in} the vapor concentration fixed in gas phase at the top boundary. All different cases with corresponding dimensionless parameter values used in the simulations are gathered in Table II. For some of them, the Kelvin effect was switched off and the saturated vapor concentration was used at all interfaces (cases *b.*, *e.*, *j.* and *l.*) The most representative desaturation patterns are illustrated in Figure 8 (corresponding to the cases highlighted in red in Table II).

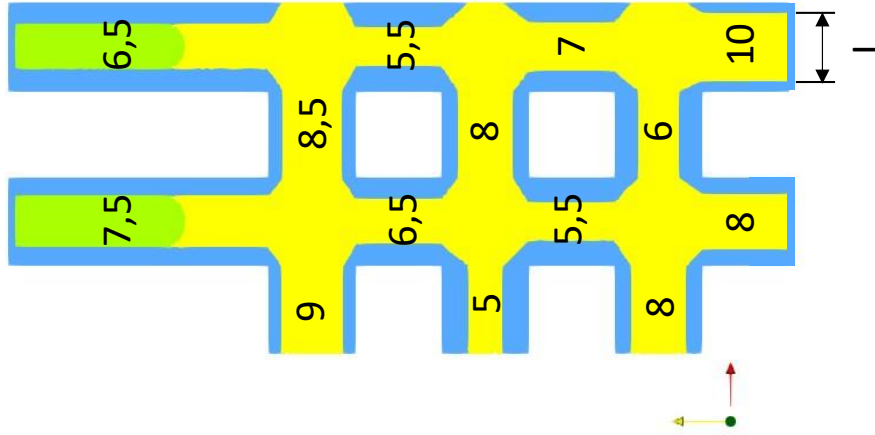


Figure 7: Initial geometry and phase distribution in the model network. The aperture is expressed in terms of compact support length h . yellow zone represents the water phase, and green ones the gas phase. Both fluid phases are surrounded by solid, rigid phase, in blue. Pores are connected laterally through periodic conditions.

| | ϵ | Ca_w | Pe | $\Delta C'$ | C'_{in} | Kelvin effect |
|----------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------|---------------|
| in-situ | 1.5×10^{-4} | 5.5×10^{-10} | 3.3×10^{-9} | 4.0×10^{-1} | 0.6 - 0.98 | Yes |
| a. | 1.4×10^{-3} | 1.1×10^{-5} | 1.7×10^{-4} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | Yes |
| b. | 1.6×10^{-3} | 1.1×10^{-5} | 1.7×10^{-4} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | No |
| c. | 1.9×10^{-3} | 2.5×10^{-5} | 4.1×10^{-4} | 1.2×10^{-1} | 0.76 | Yes |
| d. | 1.4×10^{-2} | 1.1×10^{-4} | 1.7×10^{-3} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | Yes |
| e. | 1.6×10^{-2} | 1.1×10^{-4} | 1.7×10^{-3} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | No |
| f. | 1.9×10^{-2} | 2.5×10^{-4} | 4.1×10^{-3} | 1.2×10^{-1} | 0.76 | Yes |
| g. | 4.5×10^{-2} | 4.2×10^{-4} | 6.8×10^{-3} | 2.8×10^{-1} | 0.70 | Yes |
| h. | 6.2×10^{-2} | 8.2×10^{-4} | 4.1×10^{-3} | 1.2×10^{-1} | 0.76 | Yes |
| i. | 1.2×10^{-1} | 1.6×10^{-3} | 8.2×10^{-3} | 1.2×10^{-1} | 0.76 | Yes |
| j. | 1.4×10^{-1} | 1.1×10^{-3} | 1.7×10^{-2} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | Yes |
| k. | 1.6×10^{-1} | 1.1×10^{-3} | 1.7×10^{-2} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | No |
| l. | 4.4×10^{-1} | 3.4×10^{-3} | 1.7×10^{-2} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | Yes |
| m. | 5.0×10^{-1} | 3.4×10^{-3} | 1.7×10^{-2} | 8.8×10^{-1} | 0.00 | No |
| n. | 1.6×10^0 | 1.1×10^{-2} | 1.7×10^{-3} | 1.0×10^0 | 0.00 | Yes |

Table II: Dimensionless parametrization for studied cases sorted by increasing ϵ . The cases colored in red correspond to patterns illustrated in Figure 9. For the sake of comparison, the expected in situ conditions for COx are also given.

A regime diagram $Ca - \varepsilon$ is illustrated in Figure 8 and confirms the role of ε in delineating the drying patterns. Note that each of the dimensionless parameters has varied by several orders of magnitude to demonstrate the unique dependency on the evaporation-capillary number at this scale (see Table II). For the sake of comparison, the ε value for the representative in situ conditions in COx formation (based on data from [3,9]) is also indicated in Table II. It is quite remarkable to observe that, in spite of drastically different values for Ca and Pe , the ε value for in situ conditions is quite similar to the range of values explored in our study (10^{-4} against 10^{-3} for the lowest value simulated numerically), and hence, the expected evaporation pattern (corresponding to the capillary dominated regime) can be inferred from these simple simulations. Similar reasoning holds for the impact of parameter variations. For instance, reducing the contact angle will increase the capillary pressure and the meniscus curvature at the interface. From Eq. (8), it will decrease the equilibrium vapor concentration C_{eq} and slow down the local evaporation rate by exacerbating the Kelvin effect. As a consequence, it will enhance front instability and so a transition towards capillary dominated regime (lower ε).

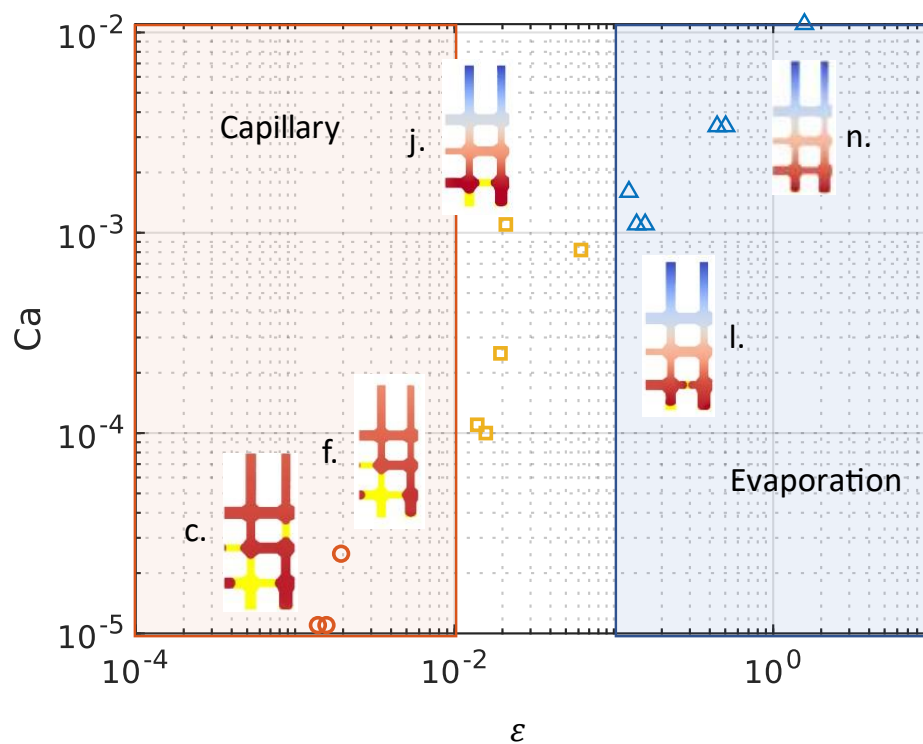


Figure 8: Drying regimes diagram as a function of capillary-evaporation number for evaporation simulations with capillary and/or Kelvin effects.

As depicted in Figure 8 and highlighted in Figure 9 with the two most extreme cases, two representative regimes are revealed: the capillary-dominated regime (e.g. case *g*. with a high ambient humidity condition) and the evaporation-dominated regime (e.g. case *n*.). The temporal evolution of water desaturation for the two most extreme cases, representative of evaporation and capillary

regimes exhibits strong heterogeneity in the capillary-dominated regime while demonstrating a homogeneous desaturation front for the evaporation regime. Of course, boundaries shown in Figure 8 have been drawn between the different regimes based on a qualitative observation of the evaporation structures and some uncertainties may be associated with the transition lines.

The concentration field will be crucial as it will significantly accentuate the presence of heterogeneities in the patterns, especially when surpassing the local vapor equilibrium conditions at the interfaces. The evaporation rate is also critical as it will determine whether or not liquid redistribution occurs within the network.

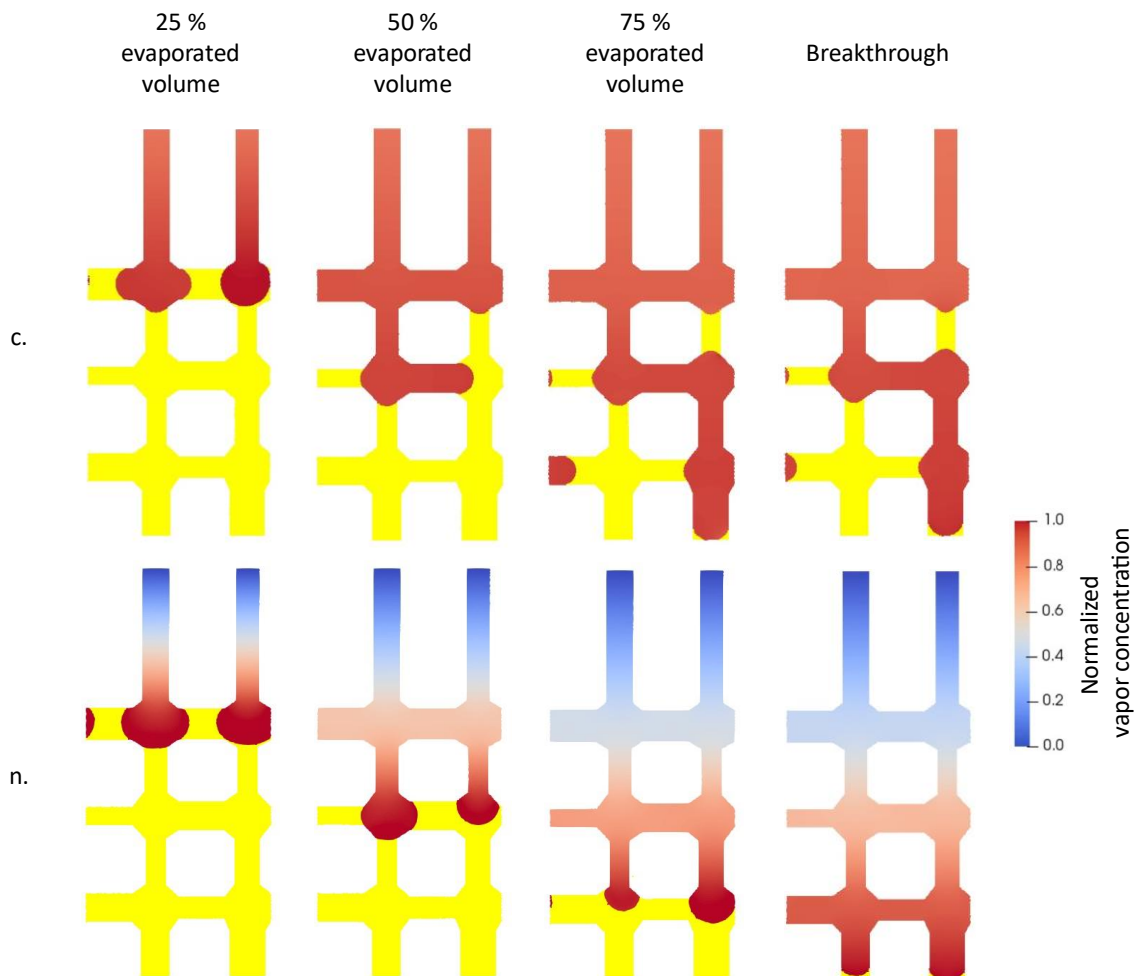


Figure 9: Evolution with time of vapor concentration fields and fluid distribution patterns for the test cases c) and n). The comparison is made at equivalent evaporated volumes and on a normalized vapor concentration scale. The liquid phase is represented in yellow.

The capillary-dominated drying regime corresponds to conditions of very low ε ($\varepsilon < 1 \times 10^{-2}$). Capillary forces are high enough to prevent evaporation in the smallest pores, which remain saturated. The equilibrium vapor concentration at the liquid-gas meniscus in such pores is lower than the vapor

concentration in the surrounding gas, and vapor cannot be diffused away from the meniscus. This results in the formation of preferential evaporation pathways (Figure 9c). This phenomenon is accentuated by the Kelvin effect. A similar situation takes place with increased inlet vapor concentration and hence, reduced evaporation rate. The higher the ambient humidity conditions, the fewer pores will have the ability to empty and the more heterogeneous the drying pattern will be (Figure 9c). At the macroscale, the residual water saturation is higher (Figure 10). It may also facilitate the formation of disconnected water clusters if the pore size distribution is large enough.

In contrast, for high values of ε ($\varepsilon > 1 \times 10^{-1}$), evaporation rate and viscous forces have taken advantage over capillary forces. All the pores in contact with the gas front evaporate at the same time. A uniform drying pattern is observed with practically no residual water saturation (Figure 9n, 10). This is an evaporation-dominated regime. The impact of the Kelvin effect is negligible at low ambient humidity, with the drying front being uniform (Figure 9.n).

Between these two values ($1 \times 10^{-2} > \varepsilon > 1 \times 10^{-1}$), the gas invasion pattern becomes transient between capillary-dominated and evaporation-dominated. In this intermediate regime, both capillary forces and the evaporation rate are competing. Small desaturation front inhomogeneities may appear, but they do not propagate very far (Figure 8.j), as we can also see later (Figure 11).

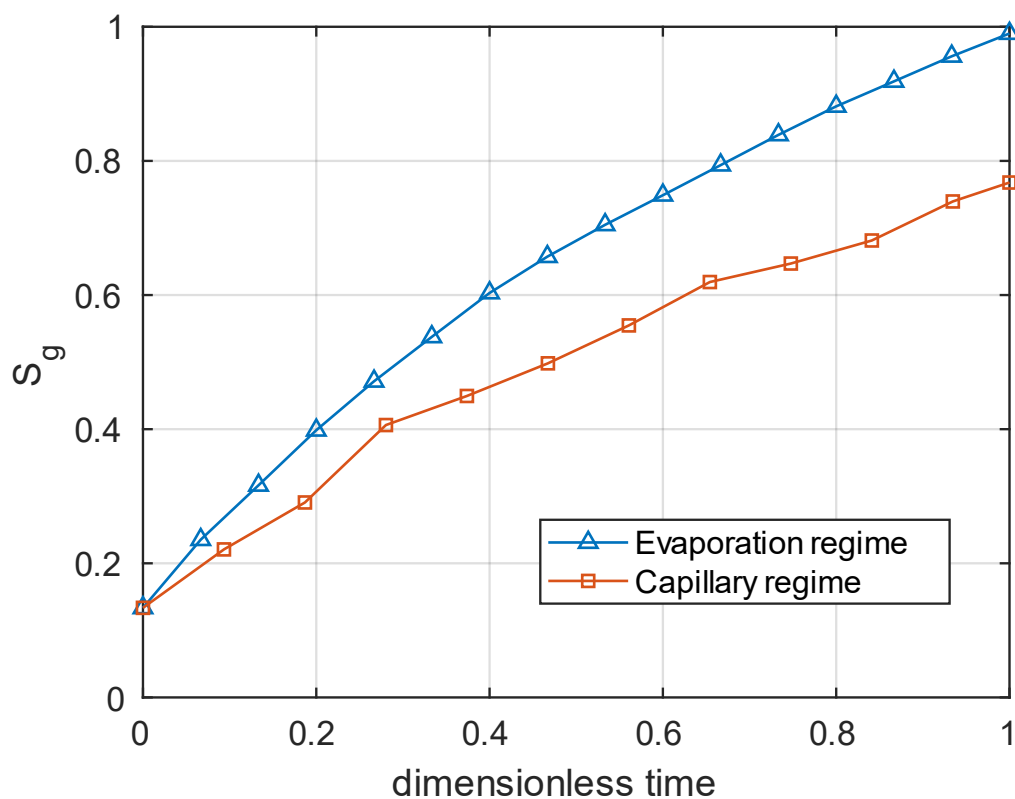


Figure 10: Evolution of gas saturation with dimensionless time for capillary-dominated (case c.) and evaporation-dominated (case n.) regimes.

This discrepancy between these two contrasted drying regimes is also visible in the drying dynamics. As illustrated in Figure 10, the evolution of gas saturation S_g with dimensionless time changes drastically from the evaporation to the capillary-driven regime. For the first one, gas saturations increases like a 1D analytical solution ($\sim\sqrt{Dt}$) with time and slows down only close to breakthrough time due to mass transfer limitations [7]. In contrast, in the capillary-driven regime, gas saturation at breakthrough is significantly lower (75% against 100%) due to the formation of preferential pathways for drying and the presence of residual water clusters. The heterogeneity of pore size distribution in the medium, combined with the low value of capillary number and the Kelvin effect, results in the strong variability of the equilibrium vapor concentration at different gas-liquid menisci along the drying front. It thus induces variations in drying rates with time, as shown in Figure 10.

5.2. Kelvin effect on gas invasion pattern

In addition to the previous test cases summarized in Table I, we performed supplementary simulations on one larger pore network in order to investigate further the impact of Kelvin effect and to determine to what extent it may affect gas invasion patterns and to avoid possible boundary effects. These simulations were carried out with or without Kelvin effect on a 5x5 heterogeneous network with mean pore radius of 7.78 nm and a standard deviation of 1.64 nm (corresponding to a range of pore sizes from 5 to 10 nm) under the same conditions that were presented for cases j. and k. in Section 5.1. We set the density and viscosity ratio to one, the capillary number is around 10^{-3} and the Péclet number is about 10^{-2} , with a constant vapor concentration imposed at the inlet, corresponding to $C'_{in} = 0.75$. Such conditions lead to an evaporation-capillary number equal to $\varepsilon \approx 1.4 \times 10^{-1}$ and $\varepsilon \approx 1.6 \times 10^{-1}$ for the simulations with and without the Kelvin effect, respectively. Based on these values, we expect a capillary-dominated regime, more pronounced with the Kelvin effect. In addition, Kelvin effect induces a significant decrease in equilibrium vapor concentration, which varies over the range of pore sizes from $0.77C_s$ to $0.88C_s$ at different menisci.

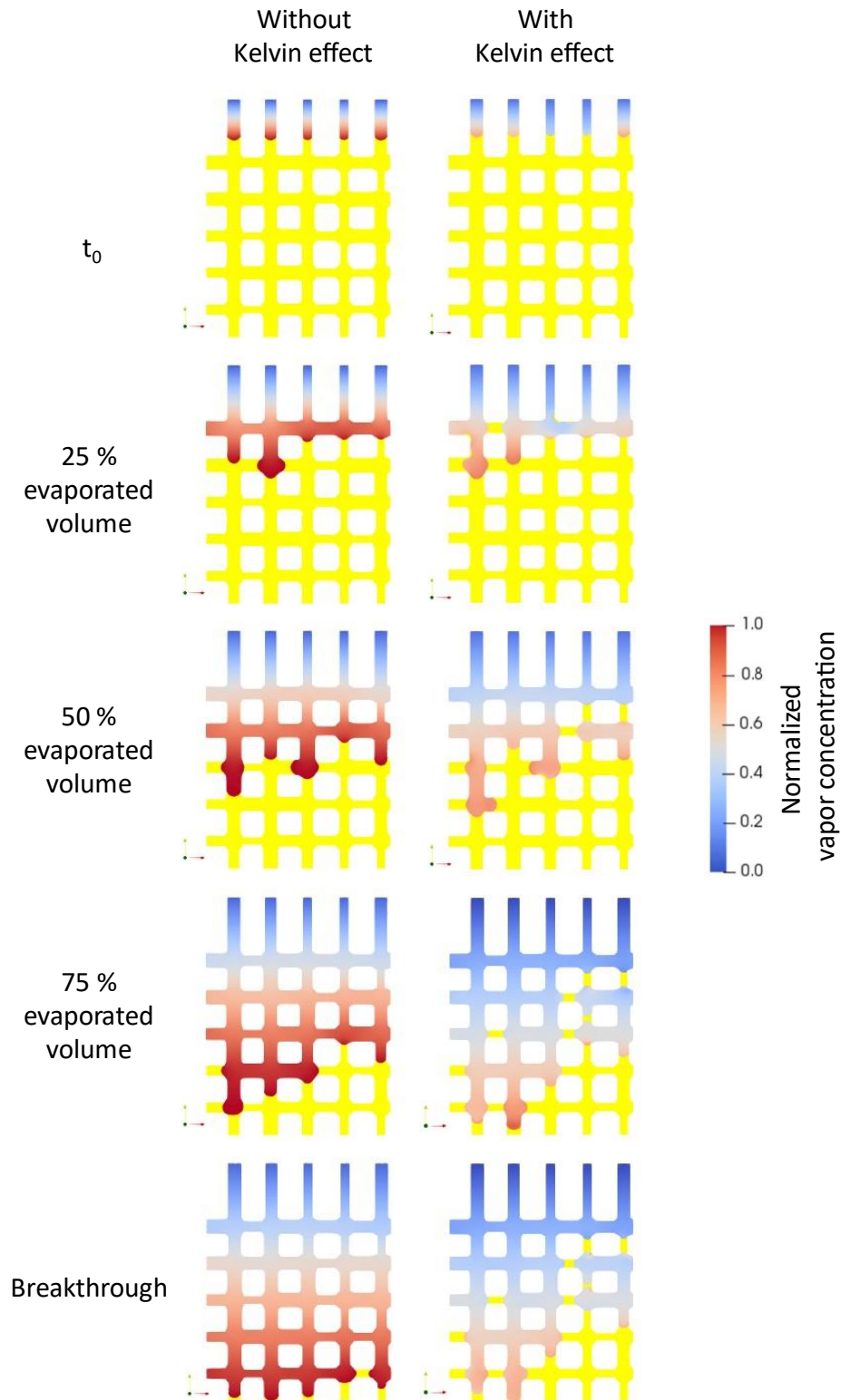


Figure 11: 5x5 network. Comparison of evaporation fronts without (left) and with Kelvin effect (right) at two different equivalent evaporated volumes and on a normalized vapor concentration scale. The water phase is represented in yellow. Periodic conditions are applied to side domain boundaries. Gas invasion is made from the top with $C'_{in} = 0.75$. The domain is closed at the bottom.

In order to highlight the Kelvin effect's impact on drying patterns, Figure 11 compares, at equivalent gas saturation, the fluids' distributions within the pore space in the presence (right) or absence (left) of the Kelvin effect. The network is obviously less saturated with water vapor from the initial time. It generates competition between channels with variable drying front velocities from one pore to another, leading to complex fluid redistribution. As expected, front inhomogeneities appear to be more important with the Kelvin effect, but they remain limited due to the small size of the domain. From 25% evaporation, the Kelvin effect modifies the drying pattern by closing the smallest pores, due to local vapor concentration conditions. The most advanced front is located in a different pore. A pore channel that is dried slower may catch up the head of the front at a later stage (e.g., between 50% and 75% for the cases presented in Figure 11), and a quasi-uniform gas front can even be recovered when the breakthrough is occurring. This last phenomenon is largely accentuated by the absence of the Kelvin effect. In the presence of the Kelvin effect, the front is much less uniform. Between 50% and 75% evaporation, we can have up to three channels of difference in drying, or half of the network. Also, many channels remain filled with water upstream of the network. As on the smaller networks, the Kelvin effect with high ambient humidity significantly accentuates heterogeneities, with the appearance of disconnected clusters of the liquid phase (Figure 11), so that breakthrough occurs at 78.6% of gas saturation compared to 97.8% without the Kelvin effect.

Another remarkable finding, not highlighted in previous studies, is the impact of condensation on the gas invasion pattern, made possible by Kelvin effect. Due to possibility for equilibrium vapor concentration at the meniscus will become lower than the ambient vapor concentration flowing through the pore space, residual water clusters trapped behind the front may promote condensation. We have illustrated this mechanism in Figure 12 for test case h. where we have represented at different times the mass transported by liquid particles close to the interface in the transition band (a negative value implies vapor loss and so, water condensation) and the relative humidity within the gas phase (the color scale ranges between the relative humidity at equilibrium and the highest value in the gas phase). In the presence of Kelvin effect, capillary forces induced by the throat size of 5.5 nm reduce equilibrium relative humidity to 0.79. In addition, the vicinity of the drying front in the lower part favors high ambient vapor concentrations in the gas phase (Figure 12, time t_1). This results in a displacement of vapor from higher (gas phase) to lower (gas-liquid interface) concentrations, and hence, condensation occurs (Figure 12, time t_2). The liquid cluster expands, but in the upward direction, because of capillary forces that force water to move into the narrowest pore (Figure 12, time t_3). This mechanism can be quite fast, with local condensation rates much higher than the average drying rate. The velocity v at which the interface moves to fill the pore by condensation is of the same order as the velocity v_{int} at which the drying front moves in the system such that $v/v_{int} \sim 1$. It could contribute to reducing the vapor concentration at the front head, and hence, increasing the vapor gradient, and speed up the evaporation breakthrough.

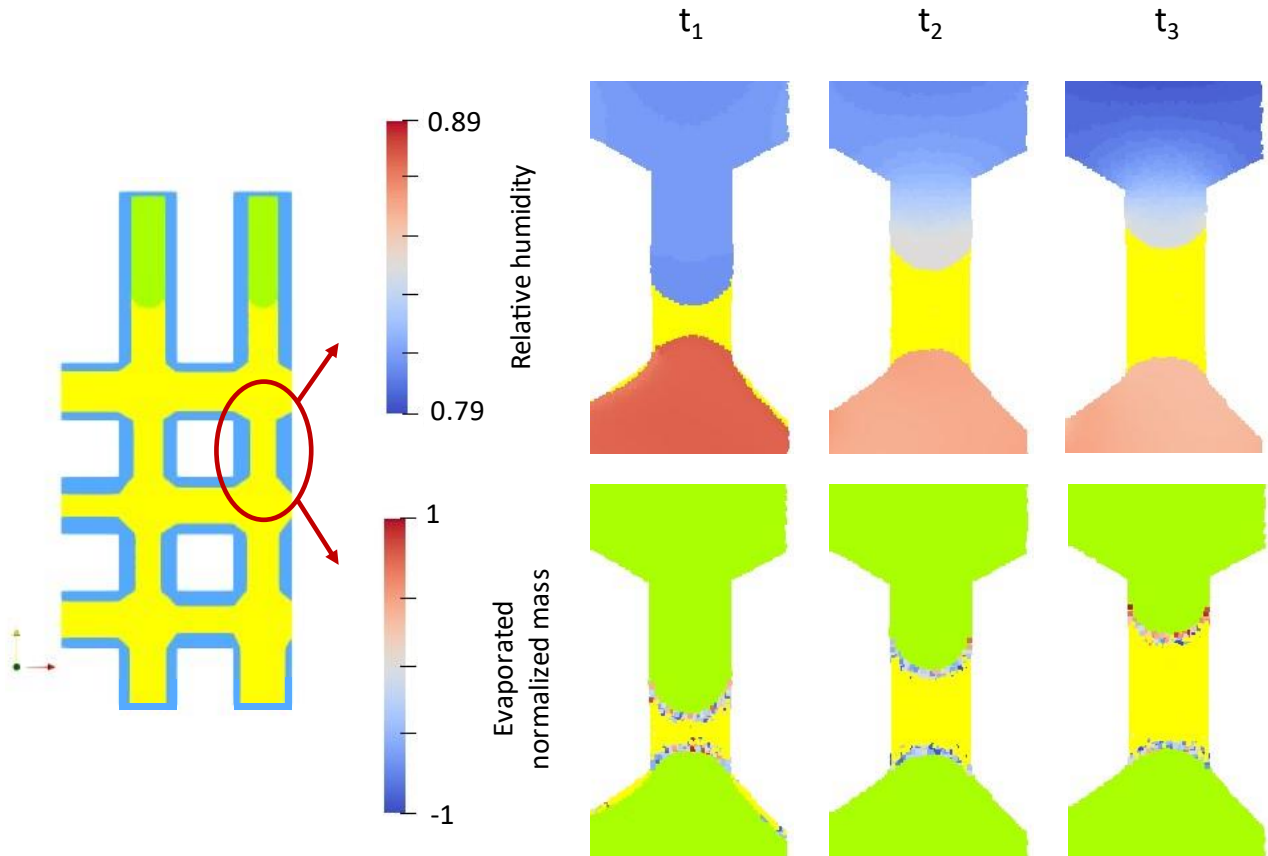


Figure 12: Evidence of the filling of the smallest pores by condensation at different times. Top: Concentration fields of dimensionless vapor concentration (relative humidity) in the gas phase. Bottom: The water phase is in yellow. The color field shows the local mass balance per liquid particle in the transition band before conversion. A positive balance leads to evaporation. A negative balance leads to condensation.

Finally, as expected, these differences in evaporation patterns also affect the dynamics of drying. The evolution of gas saturation with dimensionless time, illustrated in Figure 13, shows a similar trend for both curves but with a lower gas saturation to breakthrough in the presence of the Kelvin effect. Note that the dimensionless time is here defined for both simulations using the front velocity v_{int} without the Kelvin effect. The impact of mass transfer limitations is more pronounced than in Section 5.1 due to the larger pore network size, but no fluctuation of front velocity occurs, probably because the heterogeneity of the pore size distribution is not large enough. The drying rate is also reduced because equilibrium vapor concentrations are smaller than the saturated vapor concentrations, and in spite of preferential pathways. This is consistent with the experimental results of Thiery et al. [45]. Note that PNM simulations by Maalal *et al.* [32] predict the opposite result of the Kelvin effect on time to breakthrough, probably because the impact of pattern instabilities prevails. This competition, driven by the Kelvin effect between the reduction of local equilibrium vapor concentration and the development of preferential pathways, will require further investigation.

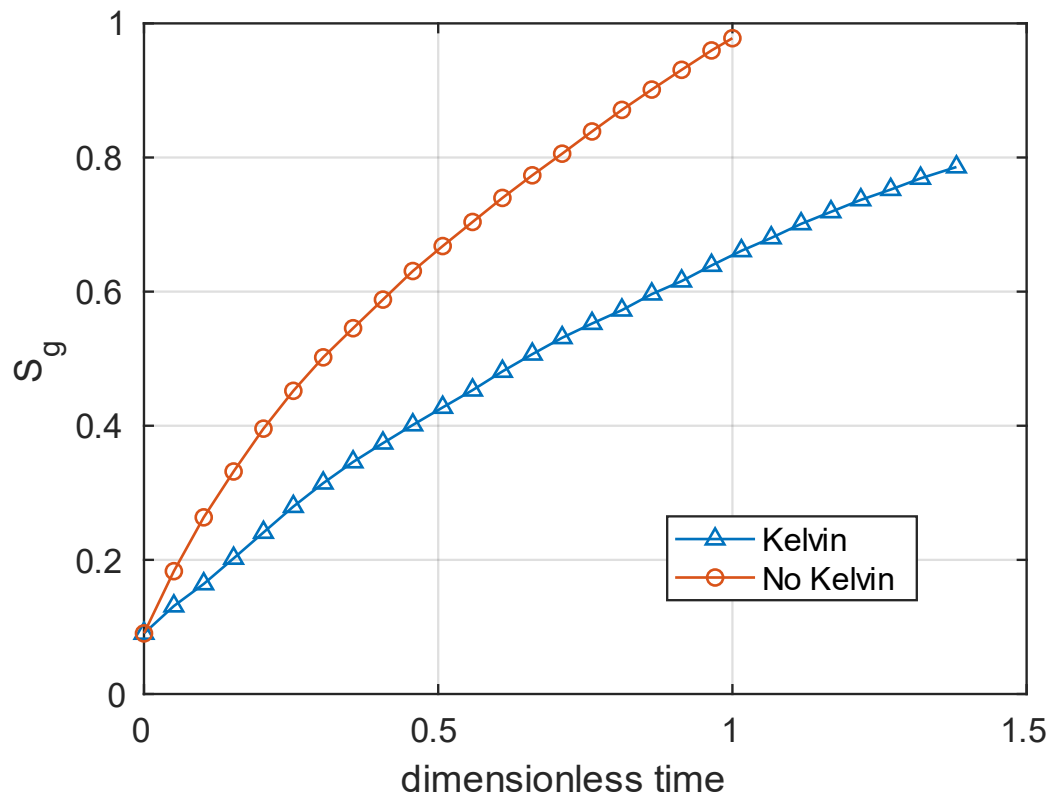


Figure 13: Evolution of gas saturation with dimensionless time with and without the Kelvin effect.

6. Conclusion

The desaturation process in nanoporous rocks can be considerably affected by liquid evaporation, especially when the smallest pores cannot be dewatered due to insufficient gas pressure to overcome capillary barriers. This mechanism is usually neglected or oversimplified in models investigating gas drainage. Consequently, in this article, we built an evaporation model to predict gas dynamics at pore scale. All key mechanisms are considered, including mass transport of vapor in gas phase, capillary forces, and the Kelvin effect. The present work also takes into account fluids and solid properties, and ambient humidity in the evaporation process.

We have used a SPH code to enhance multiphase modeling. Accurate calculation of capillary pressures at interfaces allowed us to correctly estimate liquid redistribution in the porous medium and local equilibrium vapor concentration at curved menisci according to Kelvin equation. We were able to estimate the minimum size of the compact support and particle density required to obtain stable and accurate results (relative errors of less than 1%).

We were able to demonstrate the ability of our continuous SPH model to simulate evaporation-condensation phenomena driven by Kelvin effect and vapor diffusion through gas phase. This model has been validated using analytical solutions. Drying simulations of small pore networks allowed us

to highlight two desaturation regimes separated by an intermediate regime for ε parameter between 10^{-3} and 1. Kelvin effect has been shown to drastically influence both gas distribution patterns and drying dynamics within the capillary-dominated regime. A comparative analysis of our results and those from the literature revealed that Kelvin condition induces contrasted behavior with a reduction of equilibrium vapor concentration and the development of preferential gas pathways. They may affect gas dynamics in opposite ways and result in increasing or decreasing time to breakthrough. The condensation phenomenon has also been observed in the vicinity of drying front and, depending on the local vapor saturation conditions, may slow down or block gas invasion into smallest pores. In some cases, pores may even be refilled with water.

As a final word, we have highlighted in this paper the importance of the Kelvin effect on the formation of gas percolation channels, particularly in high-humidity conditions. These findings align with existing literature, encompassing both numerical and experimental studies. They underscore the significance of considering nanoscopic phenomena, such as the Kelvin effect, when upscaled studies are conducted. In the future, we would like to couple evaporation to drainage flow and to consider hydro-mechanical coupling that may promote creation of dilatant pore pathways and thus gas migration [14,39]. Improving description of evaporation and capillary condensation processes into the smallest pores when the Kelvin equation fails by bridging the gap between molecular methods and continuous methods is also an avenue for future work.

Appendices

A. Analytical solution of evaporation with quasi-steady-state diffusion

In order to find the 1D analytical solution for the problem in Figure 4, we define the diffusive flux as:

$$\varphi_w = -D_v \nabla C \cdot \mathbf{n}_s \quad (36)$$

With $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial y} = 0$ and D_v the diffusion of vapor in gas. At the water/gas interface, at $z = z_1$, equation (36) can be written as:

$$\varphi_w|_{z=z_1} = -D_v \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=z_1} = \frac{D_v}{z_2 - z_1(t)} (\rho_{eq} - \rho_{in}) \quad (37)$$

Considering a very slow liquid retreat, we use the quasi-steady state method:

$$-\rho_w \frac{dz_1}{dt} = \frac{D}{z_2 - z_1(t)} (\rho_{eq} - \rho_{in}) \quad (38)$$

so that we have the following equation:

$$(z_2 - z_1(t))dz_1 = \frac{D}{\rho_w} \rho_{eq} dt \quad (39)$$

We use $d(t) = z_1(0) - z_1(t)$ and $H = z_2 - z_1(0)$ to integrate equation (39) as:

$$\int_0^d (H + d) dd = \frac{D}{\rho_w} \rho_{eq} \int_0^t dt \quad (40)$$

Therefore :

$$\frac{1}{2}(H + d)^2 - \frac{1}{2}H^2 = \frac{D}{\rho_w} \rho_{eq} t \quad (41)$$

Finally, the analytical solution for the interface displacement is written as follows:

$$d(t) = H \left(\sqrt{1 + \frac{D}{H^2} \frac{\rho_{eq}}{\rho_w} t} - 1 \right) \quad (42)$$

B. Evaporation-capillary number definition

Considering only diffusion, flux at liquid-gas interface can be written as:

$$\varphi_w = -D_v \nabla C \cdot \mathbf{n}_s \quad (43)$$

By using quasi-steady-state assumption, we can write from (38) the dimensionless variation of the position due to evaporation as:

$$\frac{dz_1'}{dt'} = -\frac{D_v}{v_0 L} \frac{C_{eq} - C_{in}}{C_s} \frac{C_s}{\rho_w} \nabla C' = -\frac{1}{Pe} \Delta C C_s' \nabla C' \quad (44)$$

The dimensionless Navier-Stokes equation can be written as:

$$Re \frac{D\mathbf{v}'}{Dt} = -\frac{1}{Ca} \nabla p' + \Delta \mathbf{v}' \quad (45)$$

By solving this equation with Washburn assumptions [49], we can write the dimensionless variation of the position due to capillary effects as:

$$\frac{dz_1'}{dt'} = -\frac{\nabla p'}{12Ca} r'^2 \quad (46)$$

From equation (37) and (39) we can assess the characteristic time of imbibition and evaporation. By dividing the first by the second, we obtain the following equation:

$$\frac{\tau_{imbib}}{\tau_{evap}} = 12 \frac{Ca}{Pe} \frac{C_{eq} - C_{in}}{C_s} \frac{C_s}{\rho_w} \frac{\partial C'}{r' \partial p'} \quad (47)$$

Here we can recognize the dimensionless evaporation-capillary number.

C. Interface particle labelling

Evaporation in COx clayey rock is influenced by nanoscopic effects. In order to take these effects into account, the Kelvin equation has been implemented in the SPH method. To remain consistent with the assumption of the surface tension independent of the distance to the solid wall and to damp any non-physical local fluctuations, the capillary pressure is averaged over each liquid-gas interface. To be able to determine the mean capillary pressure per interface, we must be able to discriminate the particles according to the interface to which they “belong”. Figure 14 presents the overall concept of the algorithm performing this task.

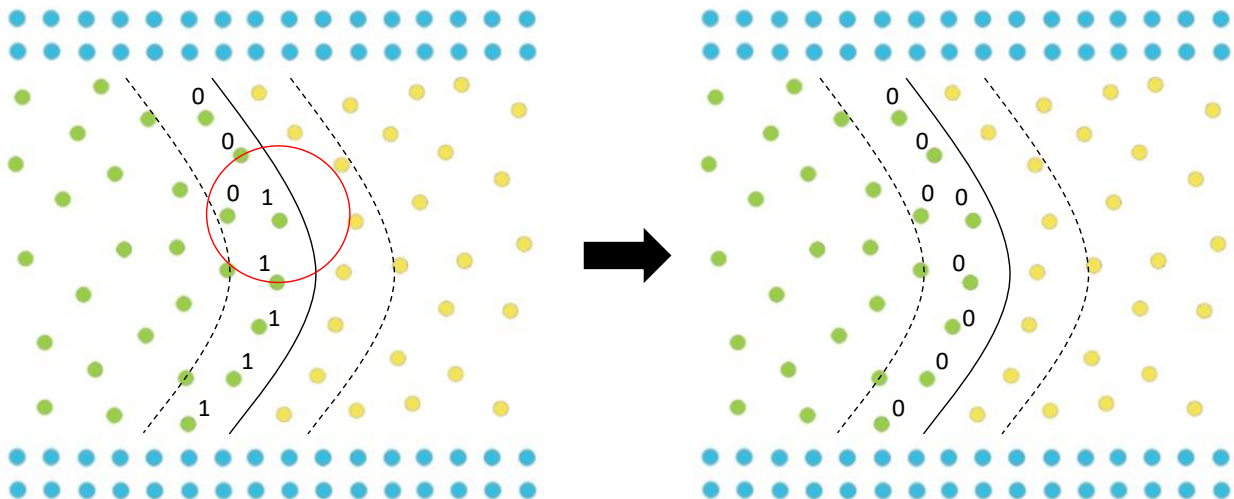


Figure 14: Labelling steps of interfaces particles when two labels are on the same compact support.

The principle is the following: we loop over all the particles belonging to a transition band, assigning them a label. During this loop, two cases can happen:

- The particle had not yet been labeled; in which case it was given a new label (N+1, N being the highest existing label).
- The particle has already been labeled (label M); nothing happens.

Each time a particle is labeled, particles on its compact support are checked:

- The particle had not yet been labeled; in which case it is given same label as the central particle (M or N+1)

- The particle has already been labeled (label K); the particle having the highest label of the two turns into the smallest label, as shown figure 14.

This algorithm leads to distinguished interfaces if they are separated by a distance bigger than h .

The characteristic time of evaporation must be greater than the characteristic time of establishment of the interface in order not to degrade the calculus of capillary pressure. If this condition is fulfilled, the capillary effects will allow smoothing of the interface.

Acknowledgments

This project has received funding from Euratom research and training programme 2014-2018 under grant agreement N°847593 (EURAD) and from NEEDS programme (MECHE).

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

- [1] S. Adami, X.Y. Hu, N.A. Adams, Contact line hydrodynamics with SPH, in: Prato, Italy, 2012.
- [2] F. Ahmad, M. Talbi, M. Prat, E. Tsotsas, A. Kharaghani, Non-local equilibrium continuum modeling of partially saturated drying porous media: Comparison with pore network simulations, *Chemical Engineering Science* 228 (2020) 115957.
- [3] ANDRA, Évaluation phénoménologique du stockage géologique, Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, 2005.
- [4] E. Barsotti, S.P. Tan, S. Saraji, M. Piri, J.-H. Chen, A review on capillary condensation in nanoporous media: Implications for hydrocarbon recovery from tight reservoirs, *Fuel* 184 (2016) 344–361.
- [5] E.M. Benner, D.N. Petsev, Evaporation effect on two-dimensional wicking in porous media, *Journal of Colloid and Interface Science* 514 (2018) 21–29.
- [6] E. Bird, J. Gutierrez Plascencia, P. Keblinski, Z. Liang, Molecular simulation of steady-state evaporation and condensation of water in air, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 184 (2022) 122285.
- [7] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2nd, Wiley international ed ed., J. Wiley, New York, 2002.
- [8] A. Boğan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, B. Noetinger, Hydrodynamics in Clay Nanopores, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16109–16115.
- [9] P. Boulin, Expérimentation et modélisation du transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs, These de doctorat, Grenoble INPG, 2008.
- [10] J.U. Brackbill, D.B. Kothe, C. Zemach, A continuum method for modeling surface tension, *Journal of Computational Physics* 100 (1992) 335–354.
- [11] L. Bureš, Y. Sato, Direct numerical simulation of evaporation and condensation with the geometric VOF method and a sharp-interface phase-change model, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 173 (2021) 121233.
- [12] A. Colagrossi, A meshless Lagrangian method for free surface and interface flows with fragmentation., PhD Thesis, University of Rome, 2005.
- [13] A. Colagrossi, M. Landrini, Numerical simulation of interfacial flows by smoothed particle hydrodynamics, *Journal of Computational Physics* 191 (2003) 448–475.
- [14] R. Cuss, J. Harrington, R. Giot, C. Auvray, Experimental observations of mechanical dilation at the onset of gas flow in Callovo-Oxfordian claystone, *Geological Society, London, Special Publications* 400 (2014) 507–519.
- [15] J.-F. Daïan, *Fluids in Equilibrium in the Pore Space: Capillary Behavior*, in: *Equilibrium and Transfer in Porous Media 1: Equilibrium States*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014: pp. 1–19.
- [16] J.-F. Daïan, *Equilibrium and Transfer in Porous Media 2: Transfer Laws* | Wiley, Wiley.Com (2014).
- [17] R.C. Deptulski, Modelling damage and dilatant two-phase flow at pore scale using Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) method, phdthesis, Sorbonne Université, 2021.
- [18] R.C. Deptulski, M. Dymitrowska, D. Kondo, Modelling non-local elasticity in 1D vibrating rods using Corrected Smoothed Particle Hydrodynamics method, *European Journal of Mechanics - A/Solids* 91 (2022) 104403.
- [19] R. Finn, *Equilibrium Capillary Surfaces*, Springer, New York, NY, 1986.
- [20] J. Fu, Y. Su, Z. Chen, L. Li, W. Wang, S. Zhan, Distribution of a water film confined in inorganic nanopores in real shale gas reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 209 (2022) 109831.
- [21] T. Gimmi, S.V. Churakov, Water retention and diffusion in unsaturated clays: Connecting atomistic and pore scale simulations, *Applied Clay Science* 175 (2019) 169–183.
- [22] G. Günther, J. Prass, O. Paris, M. Schoen, Novel Insights into Nanopore Deformation Caused by Capillary Condensation, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 086104.
- [23] Y. Guo, X. Zhao, F. Zhao, Z. Jiao, X. Zhou, G. Yu, Tailoring surface wetting states for ultrafast solar-driven water evaporation, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 2087–2095.
- [24] Z. Huang, B. Chen, X. Mo, X. Yang, L. Yu, X. Hu, K. Liu, Fast Water Evaporation from Nanopores, *Advanced Materials Interfaces* 8 (2021) 2100660.
- [25] J. Hyväluoma, P. Raiskinmäki, A. Jäsberg, A. Koponen, M. Kataja, J. Timonen, Simulation of liquid penetration in paper, *Phys. Rev. E* 73 (2006) 036705.

- [26] J.N. Israelachvili, ed., *Intermolecular and Surface Forces*, in: *Intermolecular and Surface Forces* (Third Edition), Academic Press, Boston, 2011: p. iii.
- [27] P. Lefort, *Etude des déplacements eau-gaz dans les argilites du callovo-oxfordien à l'aide de la théorie de la percolation en gradient*, These de doctorat, Toulouse, INPT, 2014.
- [28] R. Li, J. Wang, G. Xia, New Model for Liquid Evaporation and Vapor Transport in Nanopores Covering the Entire Knudsen Regime and Arbitrary Pore Length, *Langmuir* 37 (2021) 2227–2235.
- [29] M.B. Liu, G.R. Liu, Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH): an Overview and Recent Developments, *Arch Computat Methods Eng* 17 (2010) 25–76.
- [30] Z. Lu, S. Narayanan, E.N. Wang, Modeling of Evaporation from Nanopores with Nonequilibrium and Nonlocal Effects, *Langmuir* 31 (2015) 9817–9824.
- [31] K. Luo, C. Shao, M. Chai, J. Fan, Level set method for atomization and evaporation simulations, *Progress in Energy and Combustion Science* 73 (2019) 65–94.
- [32] O. Maalal, M. Prat, D. Lasseux, Pore network model of drying with Kelvin effect, *Physics of Fluids* 33 (2021) 027103.
- [33] M. Miyahara, H. Kanda, T. Yoshioka, M. Okazaki, Modeling Capillary Condensation in Cylindrical Nanopores: A Molecular Dynamics Study, *Langmuir* 16 (2000) 4293–4299.
- [34] J.J. Monaghan, Smoothed particle hydrodynamics, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1703–1759.
- [35] J.J. Monaghan, J.C. Lattanzio, A refined particle method for astrophysical problems, *Astronomy and Astrophysics* 149 (1985) 135–143.
- [36] J.P. Morris, P.J. Fox, Y. Zhu, Modeling Low Reynolds Number Incompressible Flows Using SPH, *Journal of Computational Physics* 136 (1997) 214–226.
- [37] B.M. Ningegowda, Z. Ge, G. Lupo, L. Brandt, C. Duwig, A mass-preserving interface-correction level set/ghost fluid method for modeling of three-dimensional boiling flows, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 162 (2020) 120382.
- [38] L. Ortiz, G. Volckaert, D. Mallants, Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage, *Engineering Geology* 64 (2002) 287–296.
- [39] A. Pazdaniakou, M. Dymitrowska, Migration of Gas in Water Saturated Clays by Coupled Hydraulic-Mechanical Model, *Geofluids* 2018 (2018) e6873298.
- [40] M. Prat, Recent advances in pore-scale models for drying of porous media, *Chemical Engineering Journal* 86 (2002) 153–164.
- [41] J. Reutzsch, C. Kieffer-Roth, B. Weigand, A consistent method for direct numerical simulation of droplet evaporation, *Journal of Computational Physics* 413 (2020) 109455.
- [42] J. Salençon, *Modelling the Continuum*, in: J. Salençon (Ed.), *Handbook of Continuum Mechanics: General Concepts Thermoelasticity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 1–30.
- [43] N. Scapin, P. Costa, L. Brandt, A volume-of-fluid method for interface-resolved simulations of phase-changing two-fluid flows, *Journal of Computational Physics* 407 (2020) 109251.
- [44] R. Sivanesapillai, N. Falkner, A. Hartmaier, H. Steeb, A CSF-SPH method for simulating drainage and imbibition at pore-scale resolution while tracking interfacial areas, *Advances in Water Resources* 95 (2016) 212–234.
- [45] J. Thiery, S. Rodts, D.A. Weitz, P. Coussot, Drying regimes in homogeneous porous media from macro- to nanoscale, *Phys. Rev. Fluids* 2 (2017) 074201.
- [46] C. Van Engeland, B. Haut, L. Spreutels, B. Sobac, Evaporation versus imbibition in a porous medium, *Journal of Colloid and Interface Science* 576 (2020) 280–290.
- [47] J. Wang, G. Xia, R. Li, Numerical analysis of evaporation from nanopores using the direct simulation Monte Carlo method, *Journal of Molecular Liquids* 347 (2022) 118348.
- [48] Z.-B. Wang, R. Chen, H. Wang, Q. Liao, X. Zhu, S.-Z. Li, An overview of smoothed particle hydrodynamics for simulating multiphase flow, *Applied Mathematical Modelling* 40 (2016) 9625–9655.
- [49] E.W. Washburn, The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev.* 17 (1921) 273–283.
- [50] Q. Xu, X. Ma, Z. Cheng, X. Xiao, Z. Ma, Numerical simulation of conduction problem with evaporation based on a SPH model improved by a fractional order convection-diffusion equation, *Engineering Analysis with Boundary Elements* 155 (2023) 668–681.
- [51] G. Yang, D. Chai, Z. Fan, X. Li, Capillary Condensation of Single- and Multicomponent Fluids in Nanopores, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 19302–19315.

- [52] Q. Yang, P.Z. Sun, L. Fumagalli, Y.V. Stebunov, S.J. Haigh, Z.W. Zhou, I.V. Grigorieva, F.C. Wang, A.K. Geim, Capillary condensation under atomic-scale confinement, *Nature* 588 (2020) 250–253.
- [53] X. Yang, S.-C. Kong, Smoothed particle hydrodynamics method for evaporating multiphase flows, *Phys. Rev. E* 96 (2017) 033309.
- [54] Y. Yuan, J. Zhang, D. Wang, Y. Xu, B. Bhandari, Molecular dynamics simulation on moisture diffusion process for drying of porous media in nanopores, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 121 (2018) 555–564.
- [55] V.V. Zhakhovsky, A.P. Kryukov, V.Yu. Levashov, I.N. Shishkova, S.I. Anisimov, Mass and heat transfer between evaporation and condensation surfaces: Atomistic simulation and solution of Boltzmann kinetic equation, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116 (2019) 18209–18217.
- [56] J. Zhong, J. Riordon, S.H. Zandavi, Y. Xu, A.H. Persad, F. Mostowfi, D. Sinton, Capillary Condensation in 8 nm Deep Channels, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 497–503.

3.3 Désaturation sous l'effet combiné du drainage et de l'évaporation

Dans la perspective de compléter les travaux de l'article présenté précédemment, nous avons mis en place une étude combinant les différents mécanismes facilitant la désaturation en eau d'une roche argileuse. Dans l'article, nous avons en effet uniquement étudié le processus d'évaporation en absence des forces de pression. Nous couplons maintenant ce mécanisme en condition de drainage.

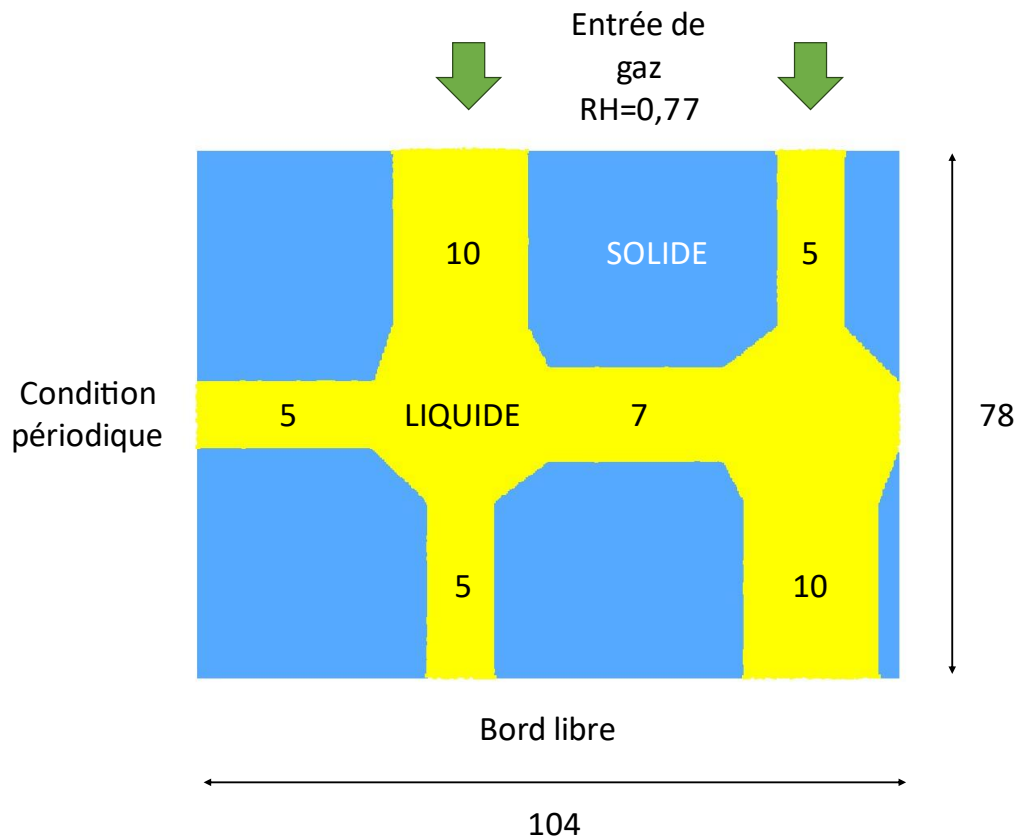


Figure 25 : Définition du domaine d'études, des tailles de pores en nm et des conditions aux bords pour l'étude de la combinaison drainage séchage.

Nous considérons un réseau poreux connecté pour lequel la pression d'entrée n'est pas suffisante pour permettre au gaz de percoler au travers du milieu, comme prévu pour le Cox dans les scénarios de stockage. Comme précédemment, nous nous focalisons sur une zone d'intérêt ou « *hotspot* » permettant d'illustrer le phénomène. Le réseau mésoscopique simulé, composé de deux pores et de canaux de 5 à 10 nm, est présenté Figure 25 : Définition du domaine d'études, des tailles de pores en nm et des conditions aux bords pour l'étude de la combinaison drainage séchage. La taille des différents canaux est choisie de façon à cibler les phénomènes qui nous intéressent. Les plus grands canaux peuvent être désaturés par drainage et évaporation, le canal de 7 nm seulement par évaporation tandis que les plus petits canaux sont difficilement désaturables. Le ratio de densité entre les phases est de 1, ainsi que le ratio de viscosité. Nous avons pris pour la simulation une taille de support compact $h = 1.10^{-4}$ m, tandis que le pas de temps est fixé à $dt = 5.10^{-5}$ s. Des conditions de périodicité

sont appliquées aux bords latéraux. Le gaz envahi le réseau par le bord supérieur et l'eau porale est drainée par le bord inférieur. La force volumique appliquée aux particules fluides pour les mettre en mouvement, est choisie de façon à vaincre la capillarité dans les plus grands pores uniquement, avec une valeur de $a = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ soit un gradient hydraulique de l'ordre de 10^{-4}m/m . Précisons que les dimensions et conditions limites considérées restent représentatives du comportement d'un matériau argileux même si ce ne sont pas celles attendues en conditions de stockage pour le Cox. A titre d'exemple, les seuils de pore utilisés pour cette simulation ne sont normalement pas envahissables par drainage, tout du moins sans fracturer le solide. Seuls les pores de plus de 20 nm sont attendus pouvoir être drainés.

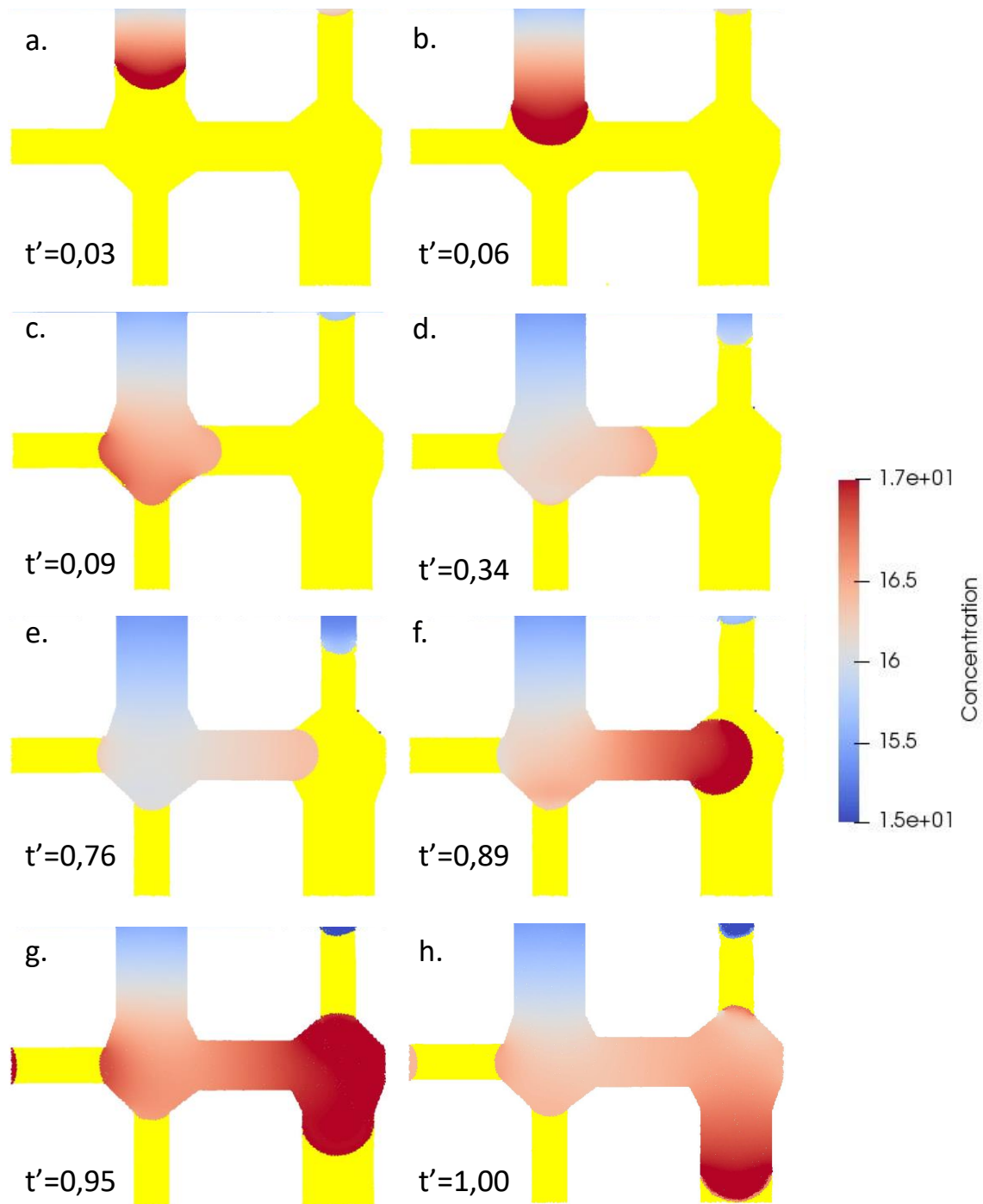


Figure 26 : Évolution de la figure de saturation en gaz en fonction du temps jusqu'à la percée.

La Figure 26 présente l'invasion du gaz dans le milieu poreux jusqu'à la percée. Comme anticipé, le gaz migre tout d'abord sous l'effet des forces de pression au travers du plus gros pore, où les forces capillaires sont les plus faibles, générant un chemin préférentiel (Figure 26a). Une fois la première jonction de pore atteinte, la pression de gaz n'est plus suffisante pour permettre au gaz de percoler via les pores à proximité (Figure 26b). L'humidité relative du gaz étant en revanche suffisamment faible, une évaporation progressive se met alors en place (Figure 26c) préférentiellement dans le pore latéral droit (Figure 26d). Celui-ci

est le pore plus large où l'impact de l'effet Kelvin sur la concentration de vapeur à l'équilibre est plus faible et donc le flux d'évaporation maximal. Le pore supérieur droit se désature légèrement en parallèle due à sa proximité avec les conditions de bords. L'évaporation continue jusqu'à ce que le gaz atteigne la seconde jonction (Figure 26e et f). Le pore inférieur droit étant de nouveau suffisamment large pour permettre le drainage, les forces de pression se rétablissent dans la phase gazeuse connectée (Figure 26g et h). Les autres petits canaux restent saturés, les conditions locales de vapeur ne permettant pas une évaporation.

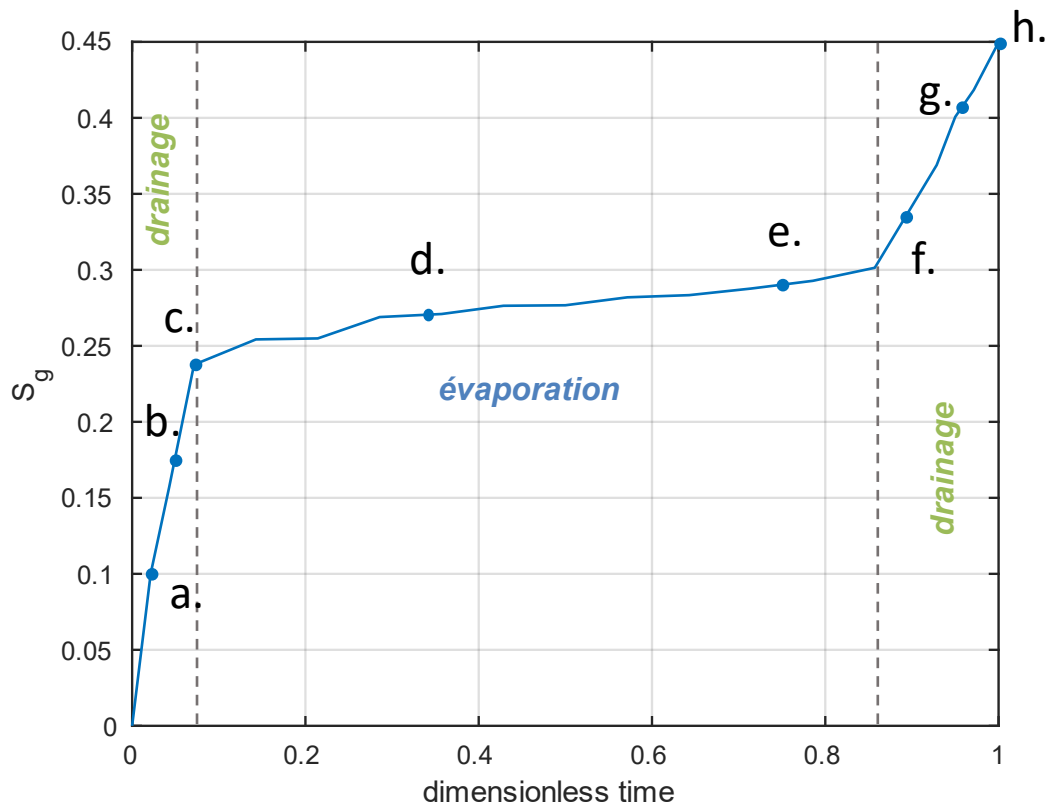


Figure 27 : Évolution de la saturation en gaz en fonction du temps jusqu'à la percée.

La dynamique de désaturation en eau du réseau est présentée Figure 27. Celle-ci illustre parfaitement les temps caractéristiques contrastés des deux processus, évaporation et drainage. Ce contraste serait encore plus marqué en réalité mais la valeur de la force volumique α a été choisie suffisamment faible afin d'avoir des temps caractéristiques des deux processus relativement proches et de pouvoir ainsi simuler leurs dynamiques respectives durant la simulation sans impacter le temps de calcul. Il serait nécessaire d'introduire des pas de temps de variable dans le modèle si l'on souhaitait pouvoir étudier des gradients hydrauliques plus proches des conditions réelles (de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} m/m).

3.4 Conclusion

Le processus de désaturation dans les roches nanoporeuses peut être considérablement affecté par l'évaporation du liquide, en particulier lorsque les plus petits pores ne peuvent pas être désaturés en raison d'une pression de gaz insuffisante pour surmonter les barrières capillaires. Ce mécanisme est généralement négligé ou simplifié à l'excès dans les modèles étudiant le drainage du gaz. Par conséquent, dans cet article, nous avons élaboré un modèle d'évaporation pour prédire la dynamique du gaz à l'échelle des pores. Tous les mécanismes clés sont pris en compte, y compris le transport de masse de la vapeur dans la phase gazeuse, les forces capillaires et l'effet Kelvin. Le présent travail tient également compte des propriétés des fluides et des solides, ainsi que de l'humidité ambiante dans le processus d'évaporation.

Nous avons utilisé un code SPH pour améliorer la modélisation multiphasique. Le calcul précis des pressions capillaires aux interfaces nous a permis d'estimer correctement la redistribution du liquide dans le milieu poreux et la concentration de vapeur d'équilibre locale aux ménisques courbés selon l'équation de Kelvin. Nous avons pu estimer la taille minimale du support compact et la densité des particules requises pour obtenir des résultats stables et précis (erreurs relatives inférieures à 1 %).

Nous avons pu démontrer la capacité de notre modèle SPH continu à simuler les phénomènes d'évaporation-condensation entraînés par l'effet Kelvin et la diffusion de la vapeur à travers la phase gazeuse. Ce modèle a été validé à l'aide de solutions analytiques. Les simulations de séchage de petits réseaux de pores nous ont permis de mettre en évidence deux régimes de désaturation séparés par un régime intermédiaire pour le paramètre ε compris entre 10^{-3} et 1. L'effet Kelvin s'est avéré influencer considérablement les figures de distribution du gaz et la dynamique de séchage dans le régime dominé par la capillarité. Une analyse comparative de nos résultats et de ceux de la littérature a révélé que la condition de Kelvin induit un comportement contrasté avec une réduction de la concentration de vapeur d'équilibre et le développement de chemins préférentiels pour le gaz. Ils peuvent affecter la dynamique du gaz de manière opposée et entraîner une augmentation ou une diminution du temps de percée. Le phénomène de condensation a également été observé à proximité du front de séchage et, selon les conditions locales de saturation en vapeur, peut ralentir ou bloquer l'invasion du gaz dans les plus petits pores. Dans certains cas, les pores peuvent même se remplir à nouveau d'eau. Enfin, dans la dernière partie, nous avons couplé l'évaporation au flux de drainage afin d'évaluer la combinaison de ces mécanismes et nous avons pu montrer comment ceux-ci contribuent à la dynamique de migration du gaz.

En conclusion, nous avons souligné dans cet article l'importance de l'effet Kelvin sur la formation de canaux de percolation de gaz, en particulier dans des conditions de forte

humidité. Ces résultats s'alignent avec la littérature existante, englobant à la fois des études numériques et expérimentales.

Chapitre 4

Les couplages Hydromécaniques

Les gaz produits durant des milliers d'années par corrosion anoxique des matériaux ferreux utilisés pour le stockage des déchets radioactifs doivent conduire à une augmentation de la pression fluide au sein du stockage. Le fluide entre ainsi en interaction avec la roche argileuse via les mécanismes décrits Figure 6. Notamment, il est prévu que la montée en pression puisse dilater la roche pour créer des chemins préférentiels pour le transport du gaz, porteur de radioéléments. Avec une montée en pression suffisante, le matériau peut aussi s'endommager, et on peut voir l'apparition de micro-fracture.

Pour étudier ce type de phénomène, l'IRSN a développé avec la méthode SPH un modèle élasto-endommageable avec couplage HydroMécanique (HM) (Pazdniakou and Dymitrowska, 2018). (Deptulski, 2021) a ensuite implémenté un modèle d'endommagement basé sur une formulation énergétique, plus précise. Nous avons étendu le modèle à une formulation 1D et 2D, aussi parallélisé sur GPU, pour pouvoir dans ce chapitre valider la capacité à déformer un matériau sous l'effet d'une montée en pression fluide. Cela nous a permis de corriger l'implémentation du code un peu plus en profondeur. Dans un second temps c'est la capacité du code à créer et propager une fracture, par la génération d'endommagement, et donc par la dégradation des propriétés du matériau. Cette seconde partie sera composée de résultats préliminaires. Cette partie peut constituer une thèse à elle seule et en raison des objectifs pluriels de cette thèse, nous avons dû arrêter les étapes de vérification avant leur achèvement. Ces travaux constituent désormais les travaux d'un autre doctorant travaillant à l'IRSN.

Dans la suite de cette introduction, nous identifierons les forces et les faiblesses des principales méthodes numériques utilisées dans la littérature. Nous essaierons donc de choisir la méthode la plus appropriée, ou du moins celle qui présente le moins d'inconvénients, tant au niveau de la mise en œuvre informatique que de ses performances. Nous allons montrer que la méthode SPH est parfaitement appropriée pour suivre l'évolution spatio-temporelle de la fracturation.

Lorsque le nombre de fissures est relativement faible, la propagation de ces fissures causées par la surpression fluide peut être déterminée avec précision à l'aide d'un modèle poromécanique avec éléments d'interface dans le cadre de *la Finite Element Method* (FEM), comme l'ont montré (Carrier and Granet, 2012). Cependant, la méthode FEM présente certaines limites du point de vue de la mécanique de la rupture. Dans ce contexte la géométrie de la discontinuité doit être exprimée explicitement. En d'autres termes, les bords doivent correspondre aux éléments maillés. Pour la modélisation 3D, les méthodes FEM sont pour la plupart inefficaces car les fractures se propagent le long de chemins non prédéfinis. En effet, à mesure que les fractures évoluent dans l'espace et dans le temps, il est nécessaire d'utiliser des algorithmes de remaillage complexes. Ceux-ci doivent être capables d'adapter la structure

du maillage à la nouvelle géométrie de la fissure tout au long du processus de mise à jour. Ce qui a un coût important en termes de temps de calcul. De plus, la géométrie complexe de la rupture peut conduire à de nombreuses instabilités numériques, notamment liées au problème d'ajustement de la matrice de rigidité. Cet effet est amplifié si la taille des éléments du maillage n'est pas soigneusement choisie. Pour contourner cette forte dépendance au maillage, des méthodes alternatives sans maillage ont vu le jour (Liu et al., 2011; Rao and Rahman, 2000; Zhuang et al., 2012).

Quelques méthodes se démarquent particulièrement pour offrir une réelle capacité pour modéliser le mécanisme de fracture. Il s'agit de la *Discrete Element Method* (Cundall and Strack, 1979) (DEM), de la *Boundary Element Method* (BEM), de la *eXtended Finite Element Method* (XFEM, voir (Belytschko and Black, 1999; Moës et al., 1999) et plus récemment de la *Phase Field (PF) method* (Zhang et al., 2024). Dans le cadre de la méthode DEM, la structure du matériau est discrétisée par un ensemble de particules reliées entre elles par des « ressorts » (chaque particule est caractérisée par une raideur normale et une raideur tangentielle). Pour les fractures, l'initiation et la propagation s'explique par la rupture des liaisons entre ces particules. Cette méthode est particulièrement adaptée pour caractériser la propagation mais aussi pour considérer certains mécanismes d'interaction liés à la structure granulaire des roches telles que le grès. Des modèles DEM ont été proposés dans la littérature pour décrire l'évolution progressive de l'endommagement dans les roches au comportement fragiles (Scholtès and Donzé, 2012). Que ce soit à l'échelle des essais de laboratoire ou à l'échelle du massif rocheux, les modèles DEM décrivent l'initiation et la propagation des fractures (Duriez et al., 2016; Scholtès and Donzé, 2013). L'écoulement des fluides dans les milieux granulaires a également été appliqué en combinant la méthode DEM avec un schéma de volumes finis (Catalano et al., 2014; Scholtès et al., 2015). En revanche, dans le cadre de la méthode BEM impliquant l'étude de la propagation des fissures, seule la limite du domaine et la surface de la fissure sont discrétisées (Cruse, 1988; Denda and Dong, 1997). L'avantage certain de cette méthode est qu'elle réduit la taille du problème, facilitant ainsi le renouvellement du maillage et qu'elle est plus précise que la méthode FEM puisqu'elle ne nécessite pas l'extraction de fonctions de forme, mais implique de prendre la dérivée de la solution fondamentale (Fedelinski et al., 1995), pour calculer les contraintes (Shmoylova et al., 2007; Zhu et al., 2013). Cependant, comme les nœuds appartenant à la paroi de la fissure sont confondus, il en résulte un système unique d'équations algébriques (Yang, 2006). Pour surmonter ce problème, il a été proposé par (Wolf and Song, 1996) d'associer la méthode BEM et la méthode FEM : la méthode ainsi obtenue s'appelle la *Scaled Boundary Finite Element Method* (SBFEM). Enfin, la méthode XFEM est basée sur un enrichissement local de la base d'approximation FEM (Faivre et al., 2023; Paul et al., 2018) tandis que la méthode PF,

initialement appliquée pour des problèmes de transition de phase, repose sur l'introduction d'une variable de champ, pour obtenir une description lisse des interfaces dans les systèmes multiphasiques ou d'endommagement (Francfort and Marigo, 1998).

La méthode SPH présente aussi l'avantage d'être une méthode sans maillage. Grâce à la nature lagrangienne et à la discrétisation en points matériels, la capacité de la méthode à propager et à réorienter les fractures a été démontré (Douillet-Grellier et al., 2016; Tran et al., 2019). La formulation SPH des équations au dérivées partielles est relativement simple et permet de discrétiser sous une seule et même formulation la phase solide élastique endommageable et la phase fluide nécessaire à la propagation d'hydrofracture (Pazdniakou and Dymitrowska, 2018). Aussi, la formulation SPH présente l'avantage d'être fortement parallélisable, une unité de calcul pouvant prendre en charge le calcul d'une particule. La méthode SPH présente donc de nombreux atouts pour la simulation de l'hydrofracturation.

Dans la partie qui suit, nous présentons le modèle physique capable de modéliser le comportement élasto-endommageable, pensé pour reproduire le phénomène recherché.

4.1. Le comportement élasto-endommageable

4.1.1. Comportement élastique

La déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ d'un milieu élastique homogène, isotrope et continu est définie comme un tenseur qui lui est associé :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (4.1)$$

où \mathbf{u} est le déplacement local. La loi de Hooke $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}$, avec \mathbf{C} étant le tenseur de rigidité (l'exposant ' désignera une fonction dérivée), relie le tenseur de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ au tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$. Le taux de déformation, obtenu en dérivant par rapport au temps (désigner par le symbole $\dot{\cdot}$ tel que $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = d\boldsymbol{\varepsilon}/dt$) le tenseur de déformation s'écrit en fonction du tenseur gradient des vitesses sous la forme :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) \quad (4.2)$$

Pour un matériau isotrope, on peut alors écrire :

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu_s \boldsymbol{\varepsilon} + \lambda_s (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} = \mu_s (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \lambda_s (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \quad (4.3)$$

avec λ_s et μ_s étant les coefficients de Lamé et \mathbf{I} le tenseur identité.

Le comportement dynamique des milieux élastiques continus est décrit par l'équation suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \\ \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{1}{\rho} (\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}) \end{cases} \quad (4.4)$$

où w est l'énergie libre spécifique de Helmholtz du matériau. Ainsi, la déformation du matériau élastique peut être déduite des contraintes (internes et appliquées) dans le matériau.

4.1.2. Modèle d'endommagement basé sur la thermodynamique

Si une contrainte mécanique appliquée à une roche argileuse est suffisamment élevée, ses propriétés mécaniques peuvent être endommagées, entraînant une perte de rigidité du matériau. Dans les modèles les plus simples, les processus de dégradation sont quantifiés en introduisant une variable scalaire D qui varie de 0 pour un matériau intact à 1 pour un matériau complètement endommagé. Le module d'Young du matériau élastique va alors évoluer en fonction de l'endommagement, par exemple comme suit :

$$E = (1 - D)^2 E_0 \quad (4.5)$$

où E_0 est le module d'Young pour le matériau intact et D est la variable d'endommagement. Dans le cadre des matériaux standards généralisés et en s'appuyant sur les deux premières lois de la thermodynamique, il est possible d'exprimer le critère d'endommagement d'un matériau élastique comme :

$$f(Y) = Y - Y_c(D) \leq 0 \quad (4.6)$$

où Y est le taux de libération d'énergie due aux dommages et Y_c est sa valeur critique. Y est calculé comme suit :

$$Y = -\rho \frac{\partial w}{\partial D} = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}'(D) : \boldsymbol{\varepsilon} \quad (4.7)$$

La loi d'évolution de l'endommagement s'exprime donc par :

$$\dot{D} = \begin{cases} 0 & \text{Si } f(Y) < 0 \text{ || } f(Y) = 0 \text{ et } \dot{f}(Y) < 0 \\ \frac{-\mathbf{C}'(D) : \boldsymbol{\varepsilon} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}}{\frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}''(D) : \boldsymbol{\varepsilon} + Y'_c(D)} & \text{Si } f(Y) = 0 \text{ et } \dot{f}(Y) = 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

Un matériau complètement endommagé perdra toute rigidité et n'aura aucune cohésion pour résister à des contraintes imposées, par exemple induites par un fluide sous

pression. Ce fluide, grâce au déplacement local provoqué au niveau des parois de fracture va ainsi pouvoir propager la fracture.

Le modèle est capable de décrire l'asymétrie du comportement en traction-compression observée pour plusieurs matériaux, dont les géomatériaux, en modélisant l'effet dit unilatéral de l'endommagement sur les propriétés élastiques (Deptulski, 2021). La Figure 28 illustre ce phénomène sous un chargement de traction (lorsque l'endommagement se présente sous forme de micro-vides ouverts), suivi d'un chargement de compression (pour lequel les micro-vides sont fermés).

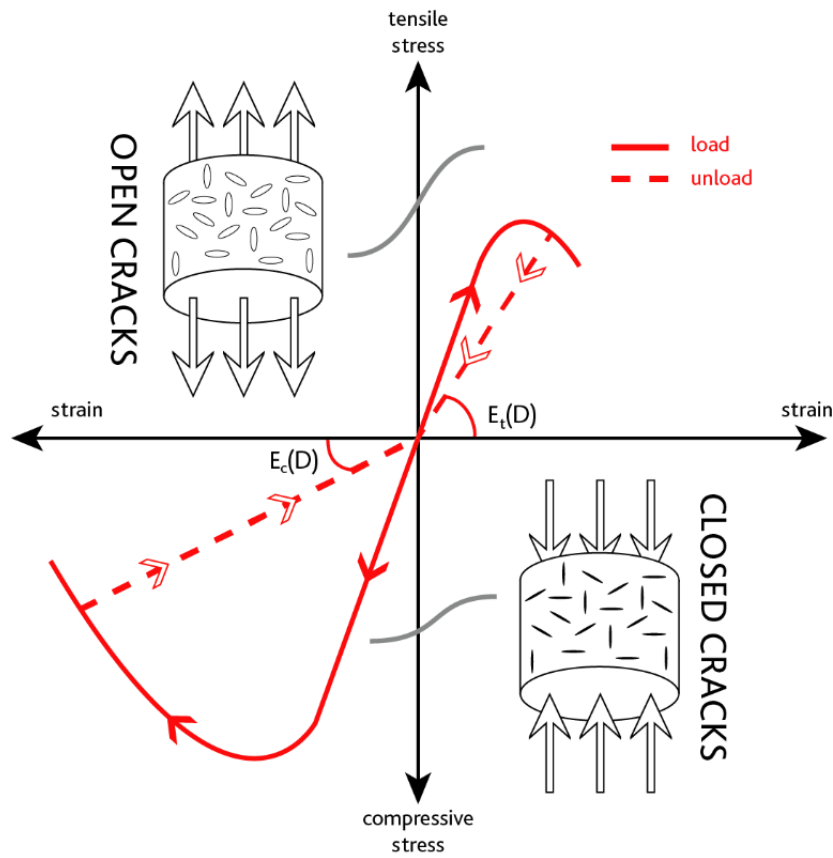


Figure 28 : Loi de comportement unilatéral en traction-déformation pour les matériaux élasto-endommageables (Deptulski, 2021).

4.1.3. Conditions limites

Lorsque nécessaire, le couplage HM, entre phase élastique solide et phases fluides, est assuré par la condition de continuité des contraintes normales, telle que :

$$\boldsymbol{\sigma}_e \cdot \mathbf{n}_e = -\boldsymbol{\sigma}_{w,g} \cdot \mathbf{n}_{w,g} \quad (4.9)$$

Ici, $\boldsymbol{\sigma}_s$ et $\boldsymbol{\sigma}_{w,g}$ sont les tenseurs de contraintes dans les phases solide et fluide, respectivement, $\mathbf{n}_{w,g}$ est le vecteur unitaire normal à l'interface fluide-solide, et $\mathbf{n}_e = -\mathbf{n}_{w,g}$.

Les propriétés du fluide sont similaires à celles développées dans le chapitre 0. Pour rappel, l'équation de conservation de la masse fluide (équation 1) et l'équation de quantité du mouvement (équation 2) définissent la masse volumique du fluide et sa vitesse, la pression associée à une particule fluide dépend de sa masse volumique (équation 4) et des conditions de non glissement sont appliquées aux interfaces avec les phases solides (équation 10).

4.2. Formulation SPH

Dans cette partie nous présentons la formulation SPH du modèle élastique. Plus de détails sur le principe de la méthode SPH peuvent être trouvés chapitre 3. Deux formulations peuvent être principalement trouvées dans la littérature, toutes deux basées sur la théorie des déformations infinitésimales : la formulation en contrainte (Amini et al., 2011; Monaghan, 2000) et la formulation en déplacement (Monaghan, 2005). Ces deux formulations ont été implémentées dans le code IRSN (Pazdniakou and Dymitrowska, 2018). La déformation infinitésimale ε et la vitesse du tenseur de déformation $\dot{\varepsilon}$ sont données par :

$$\varepsilon_a = \sum_{b=1}^{\hat{N}} \frac{m_b}{\rho_b} (\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a) \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \quad (4.10)$$

$$\dot{\varepsilon}_a = \sum_{b=1}^{\hat{N}} \frac{m_b}{\rho_b} (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_a) \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \quad (4.11)$$

Pour une formulation en contrainte, la forme discrète SPH des équations gouvernant les déformations infinitésimales s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_a}{\partial t} = -\rho_a \sum_{b=1}^{\hat{N}} \frac{m_b}{\rho_b} (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_a) \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \\ \frac{\partial^2 \mathbf{u}_a}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_a} \sum_{b=1}^{\hat{N}} \frac{m_a m_b}{\rho_a \rho_b} \left(\boldsymbol{\sigma}_b \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ba}} - \boldsymbol{\sigma}_a \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \right) \\ w_a = \sum_{b=1}^{\hat{N}} \frac{m_a m_b}{\rho_a \rho_b} (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_a) \boldsymbol{\sigma}_a \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \end{array} \right. \quad (4.12)$$

Ici, les seules variables interpolées sont ε et si nécessaire $\dot{\varepsilon}$ le taux de déformation. Cette approche infinitésimale présente l'avantage d'une formulation simplifiée et d'un coût de calcul bien inférieur à celui du modèle en grandes déformations.

Dans le cas de la formulation en déplacement, pour calculer les composantes de force via SPH, les dérivées secondes du déplacement local sont exprimées en utilisant l'approximation suivante :

$$\left(\frac{\partial^2 \mathbf{u}_a}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \sum_{b=1}^N \frac{m_b}{\rho_b} \left(\Lambda \frac{(x_{i,a} - x_{i,b})(x_{j,a} - x_{j,b})}{\|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b\|^3} - \delta_{ij} \right) \cdot (\mathbf{u}_a - \mathbf{u}_b) \frac{1}{\|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b\|} \frac{\partial W(\mathbf{r}_{ab}, h)}{\partial \mathbf{r}_{ab}} \quad (4.13)$$

Ici, les indices i et j font référence aux dimensions spatiales, et δ_{ij} représente la fonction delta de Kronecker. Selon si le modèle est 2D ou 3D, on a respectivement $\Lambda = 4$ et $\Lambda = 5$.

4.3. Essais de validation

4.3.1. Le comportement élastique avec couplage HM

4.3.1.1. Barre élastique en traction

Cette section a pour objectif la validation la capacité du solveur SPH à décrire l'évolution d'un matériau solide élastique. À cette fin, nous avons repris lors de la prise en main de la méthode SPH un cas classique de validation (Deptulski, 2021), celui d'une barre 1D avec une vitesse initiale constante appliquée au premier quart de cette barre. Le problème est représenté sur la Figure 29. Cette condition initiale entraîne des sauts de vitesse importants, qui signifient également des valeurs de gradient importantes le long de la barre. Ce test est souvent utilisé comme cas de test pour les solutions d'instabilité en traction, introduit pour la SPH par (Dyka and Ingel, 1995).

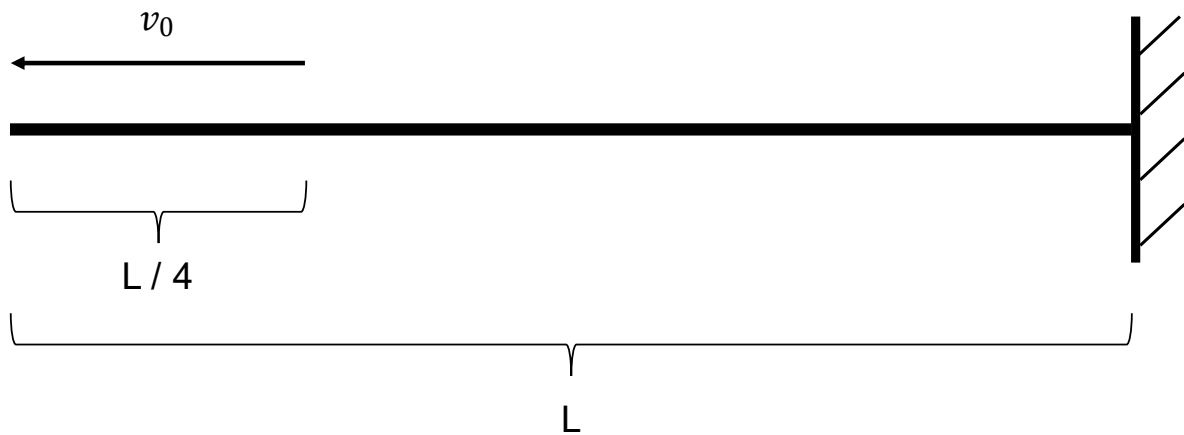


Figure 29 : Conditions aux limites d'une barre encastrée de 40 points matériels pour la validation SPH.

La barre est discrétisée en 40 points matériels uniformément répartis, elle est libre à gauche et encastrée à droite. L'algorithme des particules fantômes (Young, 2018) est adopté du côté fixe afin de garantir les conditions aux limites appropriées. De plus, la vitesse v_0 est imposée comme condition initiale dans le quart gauche de la barre. Les données d'entrée avec

les propriétés des matériaux et les paramètres de simulation sont présentés dans le Tableau 1.

| Paramètres | Signe | Valeur |
|--------------------------|------------|---------------------|
| Module d'Young | E | 200 GPa |
| Masse volumique linéaire | ρ | 7833 kg/m |
| Longueur de la barre | L | 0,1333 m |
| Nombre de points | N | 40 |
| Pas de temps | Δt | $1 \cdot 10^{-7}$ s |
| Vitesse initiale | v_0 | -5 m/s |

Tableau 1 : Paramétrisation de l'essai de traction.

Figure 30, nous comparons les formulations basées sur le déplacement $f(\sigma)$ et basées sur les contraintes $f(u)$ (dans le cadre d'une description des petites déformations) de l'équation de moment présentée dans la Section 4.2. Cette application simple est utilisée pour valider les approches SPH basées sur les petites déformations. L'évolution du déplacement et de la vitesse (Fig. 2.28) montre que la version $f(\sigma)$ présente des amplitudes maximales et minimales moins bruitées pour ce cas test. Dans d'autres cas la formulation en déplacement se révèle plus stable, car la formulation en contrainte à une sensibilité plus élevée au désordre des particules (Monaghan, 2005). Les deux formulations peuvent être utilisées selon le cas. Dans la suite nous utiliserons la formulation en déplacement qui s'est révélé plus stable.

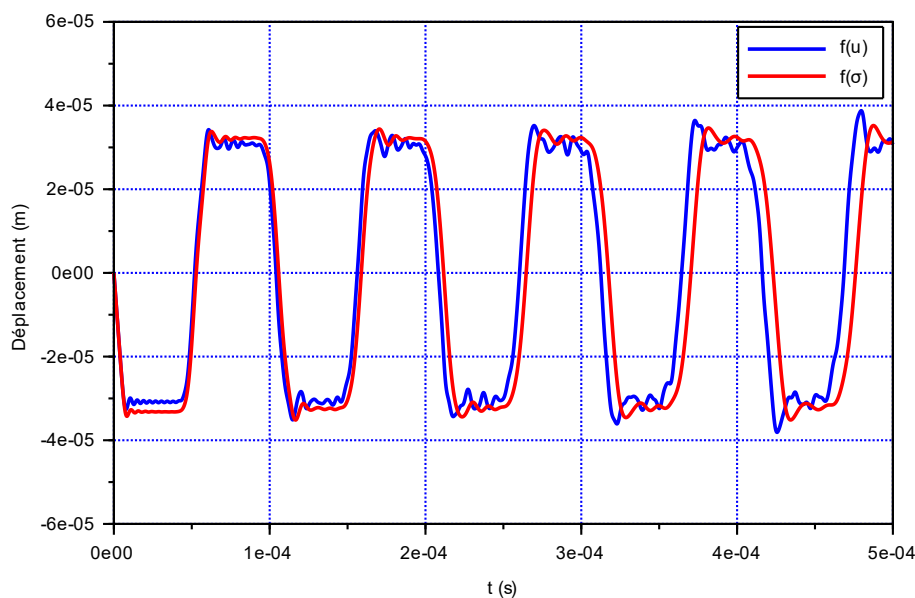


Figure 30 : Comparaison de la formulation en contrainte et la formulation en déplacement sur un essai de traction.

4.3.1.2. Cas statique de l'ouverture élastique de fracture

Afin de vérifier maintenant le comportement élastique linéaire au sein du couplage HM, la géométrie présentée dans la Figure 31 est utilisée. C'est une fente remplie de liquide de longueur $2l_0$ et de largeur w , avec une pression de liquide imposée variable dans le temps. Le domaine élastique est un carré de côté L , avec $L \gg w$, en supposant que les champs de déplacement et de contrainte disparaissent à l'infini. Les dimensions utilisées et les différentes valeurs numériques sont présentées Tableau 2. Les bords sont libres.

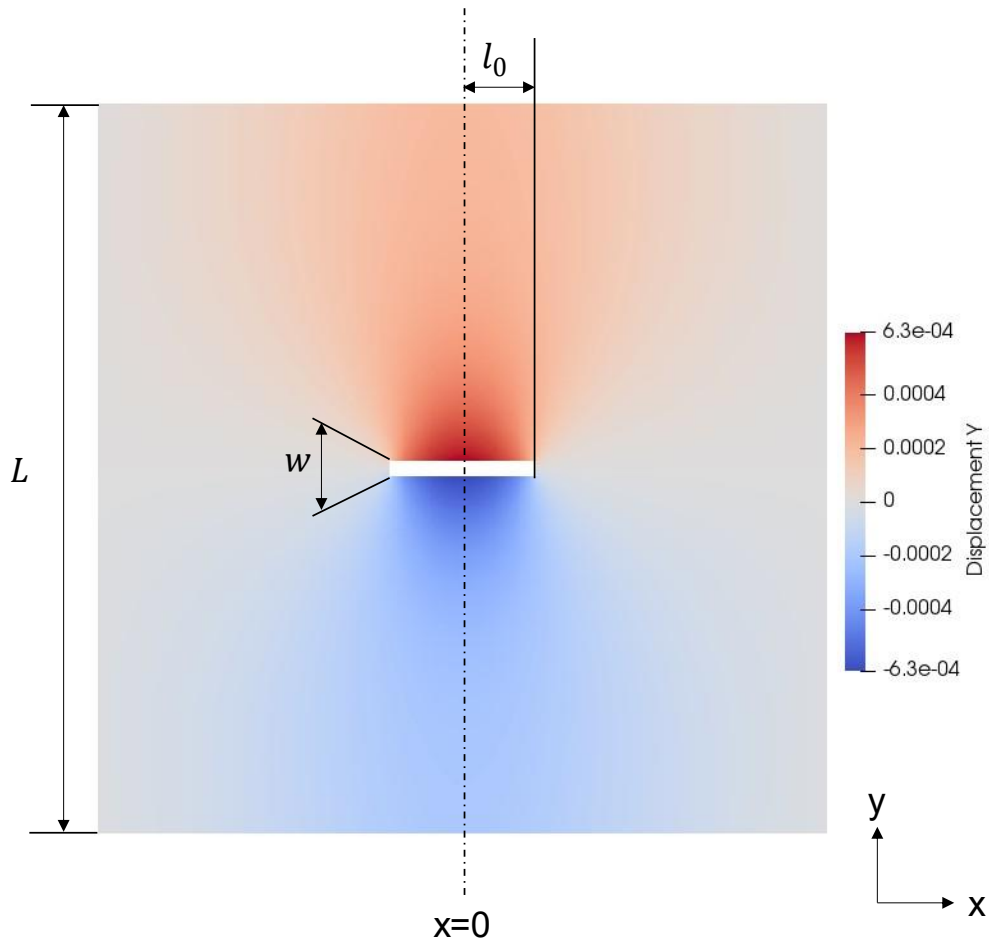


Figure 31 : Géométrie pour la validation du comportement élastique. On y voit le champ est le déplacement (en m) selon Y.

Pour le déplacement limite de la surface de fente soumise à une force de pression constante p , défini $E' = E_0/(1 - \nu^2)$ et pour $-l_0 \leq x \leq l_0$, la solution analytique exacte est donnée par (Bourdin et al., 2012; Sneddon and Lowengrub, 1969) :

$$u^+(x, 0) = \frac{2pl_0}{E'} \left(1 - \frac{x^2}{l_0^2}\right)^{1/2} \quad (4.14)$$

Evidemment, $u^-(x, 0) = -u^+(x, 0)$. La montée en pression est opérée de manière linéaire pour atteindre $p = 1,0 \text{ MPa}$ en 10^{-2} secondes.

| Paramètres | Signe | Valeur |
|--------------------------|------------|-----------------------------|
| Module d'Young | E | 3 GPa |
| Coefficient de Poisson | ν | 0,2 |
| Masse volumique linéaire | ρ | 2450 kg/m |
| Longueur de la fente | 2^*l_0 | $2 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ |
| Largueur de la fente | w | $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ |
| Longueur échantillon | L | 1 m |
| Pas de temps | Δt | $1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ |
| Longueur de lissage | h | $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ |
| Densité de particule | $/h$ | 3 |

Tableau 2 : Paramètres pour le cas statique élastique

La comparaison entre les résultats SPH et cette solution analytique présentée Figure 32 montre un très bon accord entre les deux solutions.

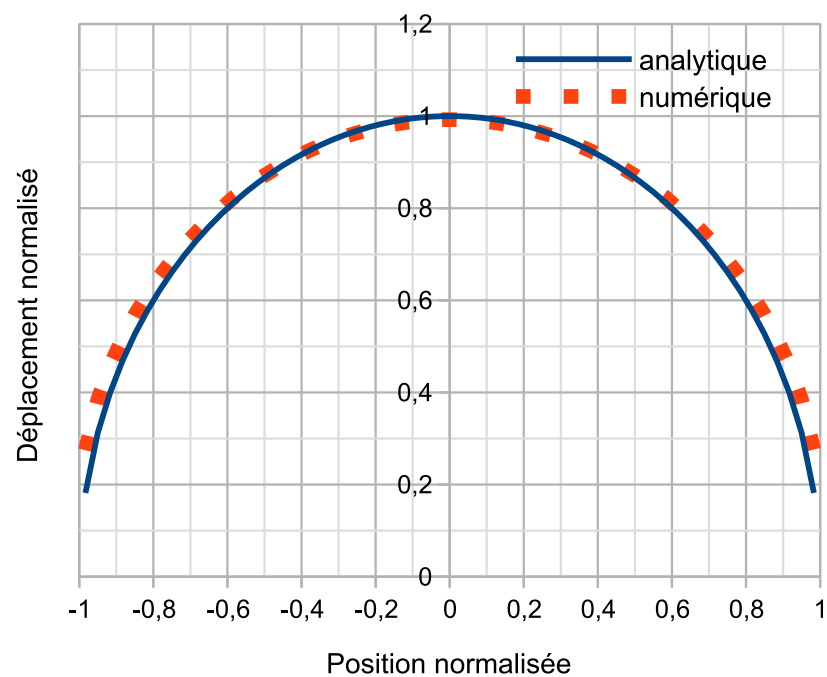


Figure 32 : Déplacement du bord supérieur de la fente le long de celle-ci.

La Figure 33 montre que l'erreur relative sur le calcul de la déformation élastique est inférieure à 1% le long de l'axe de symétrie vertical. Cependant, cette erreur augmente à mesure qu'on s'approche des bords de la fente, pour atteindre une valeur de 50 %. En effet, les points matériels subissent une contrainte dans le sens x, ce qui n'est pas prévu par la solution analytique. Malgré cette augmentation, l'erreur reste dans une fourchette acceptable et conforme aux attentes, restant dans le bon ordre de grandeur. Il serait toutefois possible de diminuer cette erreur aux bords en raffinant d'avantage le problème si l'on s'intéresse au comportement aux extrémités de la fente.

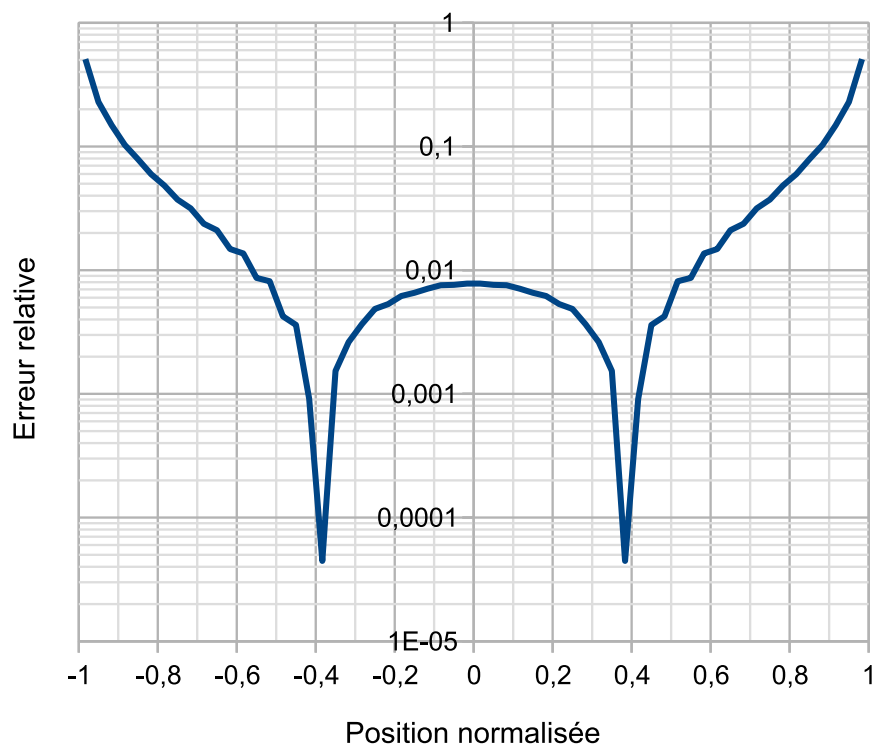


Figure 33 : Erreur relative sur le déplacement sous contrainte du bord supérieur de la fente le long de celle-ci.

4.3.2. Résultats préliminaires en hydrofracturation

Trois tests préliminaires ont été mis en place concernant la propagation d'une fracture hydraulique. Différentes solutions analytiques existent dans la littérature pour valider ces approches. Ces essais standards (penny shaped fracture, KGD, PKN) sont des cas idéaux aux géométries simplifiées pour lesquelles on dispose de solutions analytiques (Adachi et al., 2007). Nous nous sommes efforcés de valider notre modèle SPH à l'aide du modèle KGD, c'est-à-dire à la propagation d'une fracture de faible longueur en déformations planes. Toutefois, si le modèle a réussi à capturer qualitativement les mécanismes, différents problèmes numériques n'ont pas permis de mener une comparaison quantitative. Nous

montrons néanmoins ci-dessous les différentes étapes mises en place dans le cadre de cette validation.

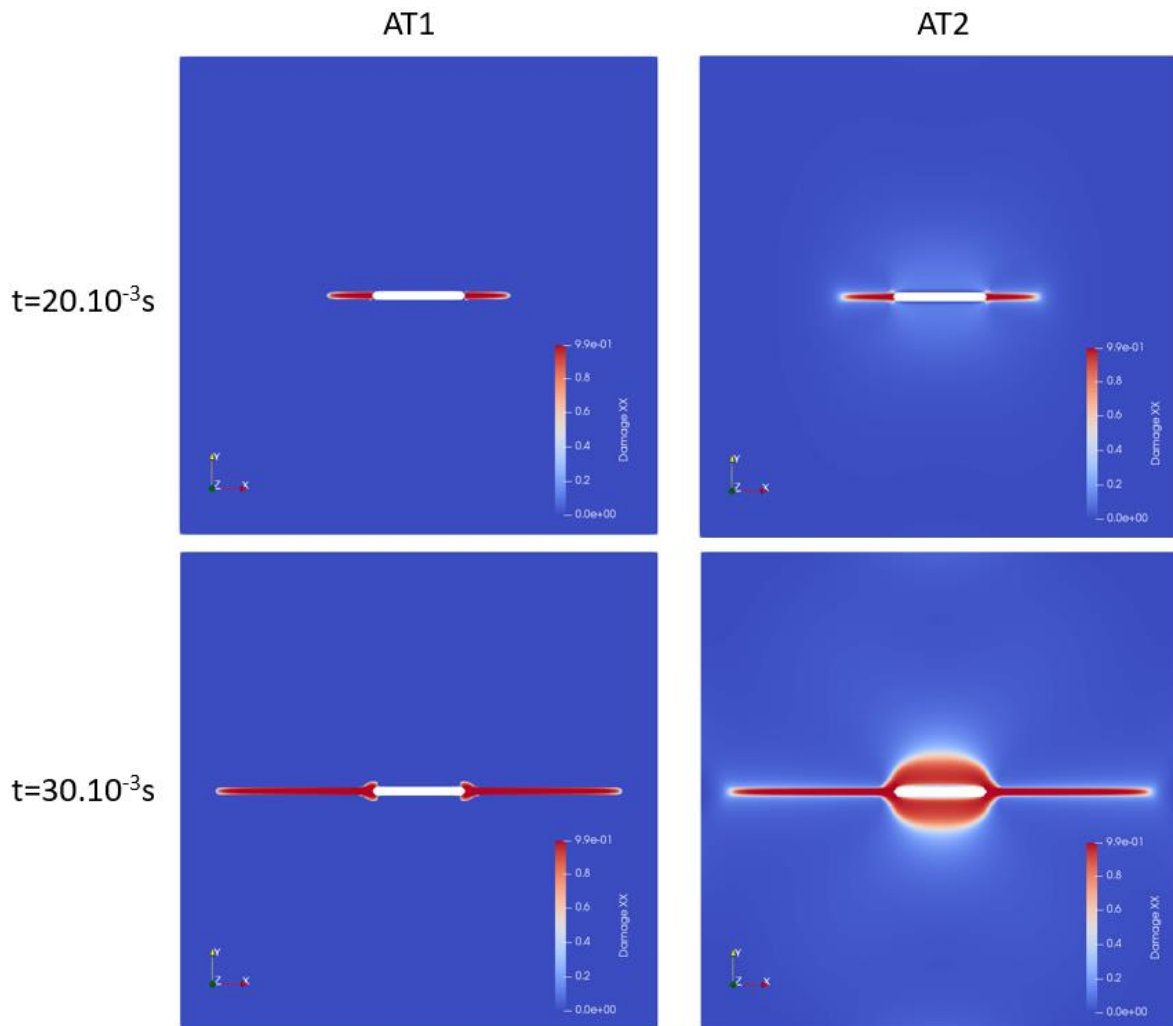


Figure 34 : Fracture (propagation de l'endommagement) avec augmentation de la pression de l'eau dans la fente.

4.3.2.1. Endommagement sous l'effet d'une surpression fluide.

Le second cas, représenté sur la Figure 34, reproduit les conditions utilisées pour vérifier le cas statique élastique en 4.1.1, correspondant aux propriétés du COx, mais incluant désormais un modèle d'endommagement. Dans ce deuxième cas, le fluide ne circule pas au sein de la fracture et ne propage pas la condition aux limites. Cependant, nous générons une localisation et une propagation de l'endommagement. Les paramètres sont identiques à ceux présentés Tableau 2. Pour le modèle d'endommagement, le taux de libération d'énergie critique $Y_c(D)$ peut dépendre de D . Il existe deux versions bien connues de $Y_c(D)$ basées sur le modèle Ambrosio-Tortorelli (AT) (Ambrosio and Tortorelli, 1992, 1990), dont l'un dépend de D et l'autre non, appelés respectivement AT2 et AT1 et ils peuvent s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} Y_c(D) &= Y_c^0 \\ Y_c(D) &= 2DY_c^0 \end{aligned} \quad (4.15)$$

La valeur critique du taux de libération d'énergie utilisée ici est $Y_c^0 = 4,5 \cdot 10^1 \text{MPa}$. Le premier modèle correspond à un régime élastique intervenant avant l'initiation de l'endommagement. Ce type de réponse est généralement observé dans le comportement mécanique de divers géomatériaux. En revanche, le deuxième cas ne présente aucun domaine élastique et le processus de dégradation commence dès que la déformation est non nulle.

On peut donc observer sur la Figure 34 une rupture plus localisée avec le modèle AT1 et des dommages se propageant autour de la fissure avec le modèle AT2. En effet, le fluide ne s'écoulant pas dans la fissure, ce sont les bords de la fente qui se déforment pour s'adapter à l'augmentation de pression du fluide contenu à l'intérieur.

| Paramètres | Signe | Valeur |
|-----------------------------|------------|------------------------------------|
| Module d'Young | E | 60 Pa |
| Coefficient de Poisson | ν | 0,1 |
| Contrainte de confinement | σ_0 | 30 Pa |
| Vitesse d'avancée du piston | v_p | $5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ |
| Masse volumique élastique | ρ_e | 1000 kg.m^{-3} |
| Masse volumique fluide | ρ_f | 1000 kg.m^{-3} |
| Viscosité dynamique fluide | μ | 10^{-3} Pa.s |
| Longueur échantillon | L | $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ |
| Largeur zone d'injection | L_i | $9 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ |
| Hauteur échantillon | h | $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ |
| Pas de temps | Δt | $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ |
| Longueur de lissage | h | $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ |
| Densité de particule | /h | 2 |

Tableau 3 : Paramètres pour le cas d'hydrofracturation par injection fluide.

4.3.2.2. Fracturation hydraulique

4.3.2.2.1. Essai préliminaire de propagation de fracturation hydraulique

Le premier, illustré sur la Figure 35, est une preuve de concept de la capacité du code SPH à propager une fracture par l'écoulement d'un fluide à l'intérieur de celui-ci. C'est le premier test qui a été mis en place dans le cadre de ces travaux, en faux 2D, c'est-à-dire par condition périodique aux bords. Les propriétés, présentées Tableau 3, sont parfois non représentatives de la physique mais ont été choisies pour favoriser le développement de la fracture.

Les propriétés attribuées au fluide sont celles de l'eau : $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ Pa.s}$. Une contrainte de confinement est appliquée de part et d'autre de l'échantillon pour garantir que le front de propagation du fluide et le front de fracture coïncident. Les déplacements horizontaux de la surface d'injection sont bloqués. Le bord droit est libre. Toutes ces conditions sont schématisées sur la Figure 35.a. Pour contrôler le débit d'injection, un piston a été créé avec des dimensions adaptées à un débit caractérisé par un nombre de Reynolds $Re < 1$. En effet, de par la nature lagrangienne de la SPH, la modélisation des conditions d'injection nécessite un réservoir en amont (voir en aval). En respectant toutes les conditions aux limites décrites précédemment et avec des paramètres de phase élastique facilitant la propagation de la fracture, il a été possible de démontrer la capacité du modèle SPH à reproduire la propagation de l'hydrofracture (Figure 35.b), mais qualitativement seulement. Les contraintes sont concentrées en pointe de fissure, comme on peut s'y attendre. Néanmoins, la propagation de la fracture n'est permise que par l'état de contrainte, et pas par l'endommagement du matériau. Ainsi, il aura été impossible de corréler l'évolution de la longueur de fracture, ni son ouverture, à la solution analytique de type KGD. On remarque des particules fluides qui s'échappent aux bords. La mise sous pression du fluide par le piston engendre ce phénomène avant l'initiation de la fracture.

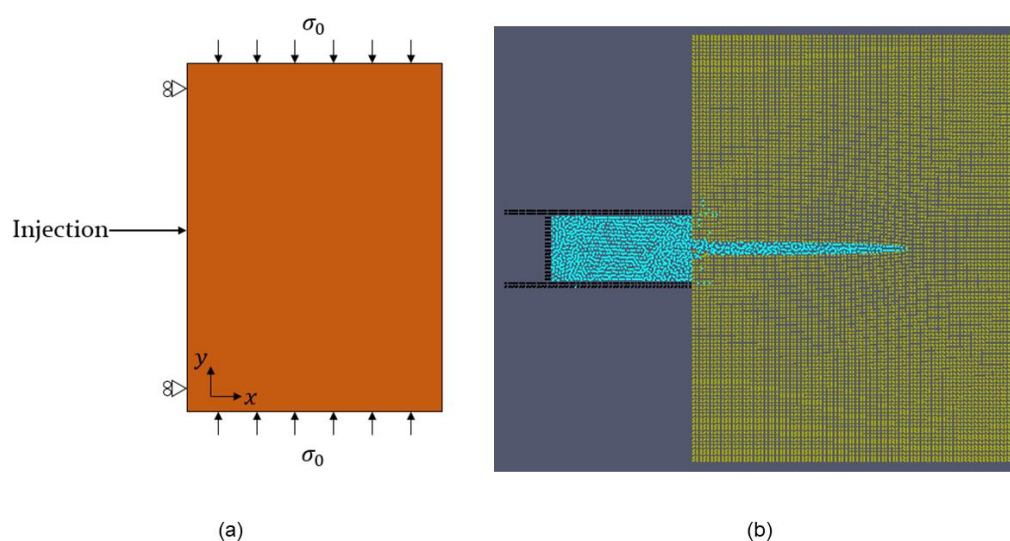


Figure 35 : Géométrie et conditions aux limites (a), exemple de propagation de fracture correspondant (b).

4.3.2.2.2. Initiation de la propagation de fracture avec écoulement au sein de la fracture.

Pour compléter la validation précédente, le test présenté

Figure 36.a est considéré. Il est inspiré par un cas de test KGD classique pour la fracturation hydraulique (Faivre et al., 2016; Geertsma and de Klerk, 1969; Zheltov, 1955), mais limité ici à un régime sans fuite. Il s'agit d'une géométrie comparable à la validation précédente, avec une fente triangulaire pour injecter les particules de fluide, simplifiant l'amorçage des fissures à l'aide d'un piston. On aura passé la simulation en vrai 2D, avec une densité de particules supérieure. Les paramètres, présentés Tableau 4, sont adaptés pour limiter les temps de calcul. Le domaine élastique est de taille $L \times l$, avec $L > l$.

| Paramètres | Signe | Valeur |
|-------------------------------------------------|------------|------------------------------|
| Module d'Young | E | 30 kPa |
| Coefficient de Poisson | ν | 0,2 |
| Masse volumique linéaire | ρ | 2450 kg/m |
| Valeur critique du taux de libération d'énergie | Y_c^0 | 135 Pa |
| Vitesse d'avancée du piston | v_p | $1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ |
| Longueur de la fente | l_0 | 1.10^{-3} m |
| Largueur échantillon | l | 5.10^{-3} m |
| Longueur échantillon | L | $1,07. 10^{-2} \text{ m}$ |
| Largeur zone d'injection | L_i | $9,5.10^{-3} \text{ m}$ |
| Pas de temps | Δt | 1.10^{-6} s |
| Longueur de lissage | h | 1.10^{-4} m |
| Densité de particule | $/h$ | 4 |

Tableau 4 : Paramétrisation pour le test de fracturation à l'échelle de la fracture avec écoulement fluide dans celle-ci.

Les frontières sont libres. Le piston se déplace de manière à mettre le fluide sous pression et à l'injecter dans la fente pré-existante. Pour valider la longueur de la fracture ainsi que la pression lors de la propagation de cette dernière, prédites par le modèle KGD, le

domaine doit être suffisamment grand. Ne pouvant atteindre la taille nécessaire avec la capacité mémoire à notre disposition, on vérifiera simplement la pression à l'initiation de la fissure obtenues à partir du critère de Griffith standard G_c (Griffith, 1921), qui est issu de la mécanique de la rupture et fonction du module d'élasticité du matériau et de l'énergie nécessaire pour ouvrir la fracture. La pression à l'initiation s'écrit telle que :

$$p_0 = \sqrt{\frac{G_c E'}{\pi l_0}} \quad (4.16)$$

avec $G_c = \frac{3}{8} L_c Y_c$ en prenant $L_c = l_0$. La solution analytique est alors $p_0 = 710$ Pa. A ce sujet, on retrouve une pression 5% inférieure à celle calculée analytiquement. Cette erreur s'explique en partie par le fait que la fissure se propage dans un matériau endommagé qu'à un peu plus de 90% à l'amorçage de la fissure ($D = 0.9$), ce qui peut s'expliquer par la capacité des particules liquide à s'immiscer dans la fracture pour cette valeur de décohésion. La

Figure 36.b illustre la propagation de la fissure dans le matériau élastique endommagé, permise par un endommagement supérieur à 90% de celui-ci.

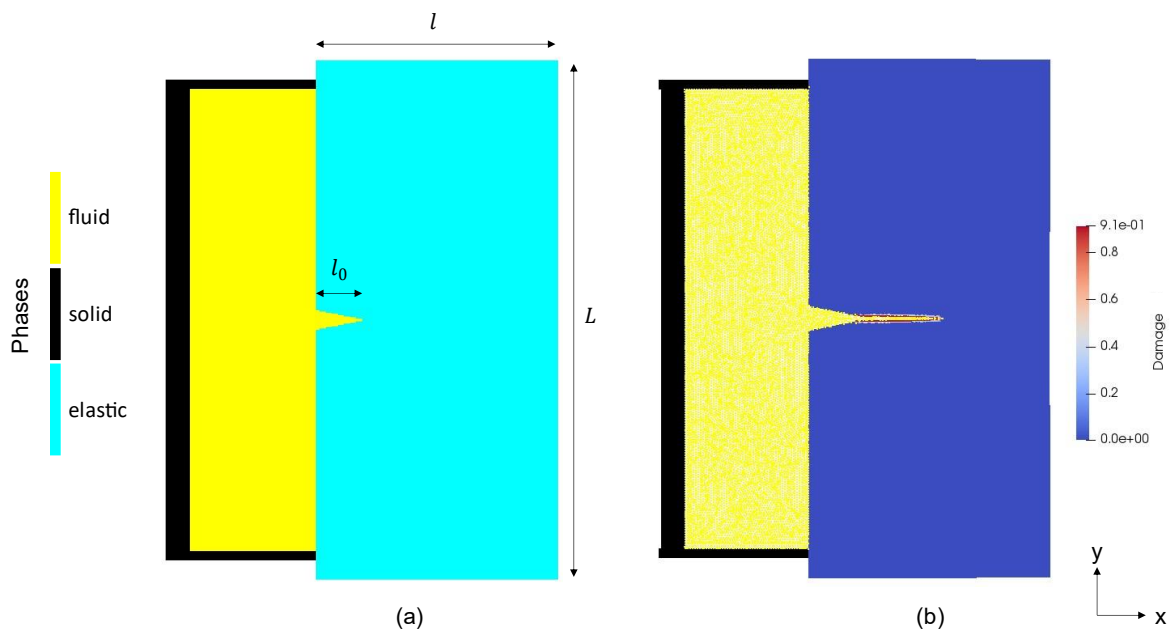


Figure 36 : Géométrie du cas (a). Propagation de la fissure par augmentation de pression (b).

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre l'objectif était de démontrer la capacité de la méthode SPH à modéliser les couplages HM, et plus particulièrement le phénomène d'hydrofracturation. Pour cela, nous avons fait une série de tests pour simuler la réponse élastique du milieu tout d'abord. Le comportement élastique a été validé indépendamment, puis avec un couplage HM. Dans un

second temps nous avons tenté de valider le comportement élasto-endommageable. Nous avons pu démontrer qualitativement la capacité de la méthode à initier une fracture, et la propager sous l'effet de la surpression fluide. Les inconvénients de la méthode SPH nous ont toutefois limités dans la recherche de résultats quantitatifs. Nous avons néanmoins réussi à valider la pression d'initiation de la fracturation. Mais en ce qui concerne la longueur de fracturation, la taille requise de l'échantillon et le temps de calcul nécessaire à une simulation pouvant se rapprocher de la solution analytique sont au-delà de nos possibilités de calcul à l'heure actuelle. Ces travaux de « *preuve de concept* », complétés par des applications réalisées dans une autre thèse (Deptulski, 2021), font l'objet d'une publication en soumission où j'apparais en coauteur (Deptulski et al., n.d.). Nous avons aussi tenté de simuler les mécanismes de pore dilatant sur des réseaux similaires à ceux du Chapitre 3 mais les résultats non satisfaisants ne seront pas présentés ici et devront faire l'objet de développements numériques complémentaires.

Chapitre 5

Les couplages électrocinétiques

La roche hôte est électriquement chargée et l'essentiel de sa distribution de tailles de pore est situé entre 2 nm et 50 nm, ce qui laisse une place importante à l'influence des phénomènes électro-cinétiques sur les processus de transfert dans ce milieu poreux (Gaucher et al., 2009; Leroy et al., 2007; Tournassat et al., 2009; Vinsot et al., 2008). La fine couche adjacente à l'interface entre une paroi solide chargée et une solution électrolytique est appelée double couche électrique (Israelachvili, 2011). La concentration ionique y est très inhomogène et la charge nette à l'intérieur interagit avec un champ électrique ou un champ de pression appliqué de l'extérieur, ce qui entraîne divers phénomènes, tels que l'écoulement électro-osmotique et le rejet de sel des microcanaux. Plus d'informations sont disponibles en section 2.4. Ainsi, dans le COx, la taille de la double couche électrique est de l'ordre de grandeur de la taille de pore. C'est ce qui rend significatif ce phénomène. Pour cette étude, on souhaite étudier l'impact du couplage électrocinétique sur le transport dans l'argilite saturée en eau en champs lointain.

Dans leur article de revue sur la modélisation du transport réactif en milieu nanoporeux, (Tournassat and Steefel, 2019) notent que de nombreux modèles se concentrent principalement sur la réactivité, mais ne considèrent que la diffusion fickienne couplée à l'écoulement de Darcy comme mécanisme de transport. Leur revue s'intéresse donc aux couplages intégrant d'autres mécanismes de transport comme l'advection ou des couplages liés aux propriétés particulières des milieux nanoporeux (comme le déséquilibre de charge dans la solution de la double couche), en prenant en exemple les argiles. Ils se concentrent sur la présentation des modèles dits de micro-continuum, c'est à dire utilisant des propriétés effectives pour la matrice argileuse. Pour prendre en compte les modifications dues à la présence de la double couche, ils évoquent la méthode du potentiel électrique moyen sur tout ou une partie (dual continuum) du milieu. Il est cependant noté que ce type d'approche est imparfait, en particulier en présence d'électrolytes complexes ou de charges de surface élevées et que des paramètres correctifs doivent parfois être calibrés. Enfin, les auteurs relèvent que, par exemple, la distribution des concentrations dépend de la microstructure du milieu, mais est en général elle aussi calibrée.

Par conséquent, l'apport de modèles directs à l'échelle des pores est un atout considérable pour le renseignement et l'amélioration de ces modèles de micro-continuum. À ce titre, différents modèles à l'échelle des pores ont été développés ces dernières années. Les simulations numériques à cette échelle peuvent servir à définir des paramètres effectifs pour des simulations à plus large échelle, voire multi-échelles. L'évaluation de la migration des radionucléides dans les argiles par des simulations LBM à l'échelle du pore avec un modèle Poisson-Boltzmann-Nernst-Planck a ainsi permis de remonter à des paramètres effectifs de diffusivité d'ions en milieu non saturé (Yang et al., 2024). Pour comprendre le phénomène

d'écoulement électrocinétique à l'échelle du pore, la méthode des volumes finis a depuis été utilisée (Barnett et al., 2023; Pavuluri et al., 2022; Priya et al., 2021) Appliquer ce type de solveur à un milieu poreux solide-fluide générée de manière aléatoire, similaire à un volume élémentaire représentatif, a démontré la capacité de ces modèles à gérer des microstructures complexes (Barnett et al., 2023). Ils ont ainsi permis d'analyser l'impact de la tortuosité sur les couplages électro-cinétiques (Priya et al., 2021). Ces applications restent toutefois limitées à des tailles de pore assez larges (de l'ordre de 500 nm pour Priya et al., 2021) pour lesquels les effets électro-cinétiques restent relativement limités ; nous sommes loin des défis soulevés d'un point de vue de la modélisation par les conditions du COx. C'est dans ce contexte que s'insèrent mes travaux, contribuant ainsi à La compréhension des écoulements électro-cinétiques dans des milieux complexes depuis l'échelle des pores.

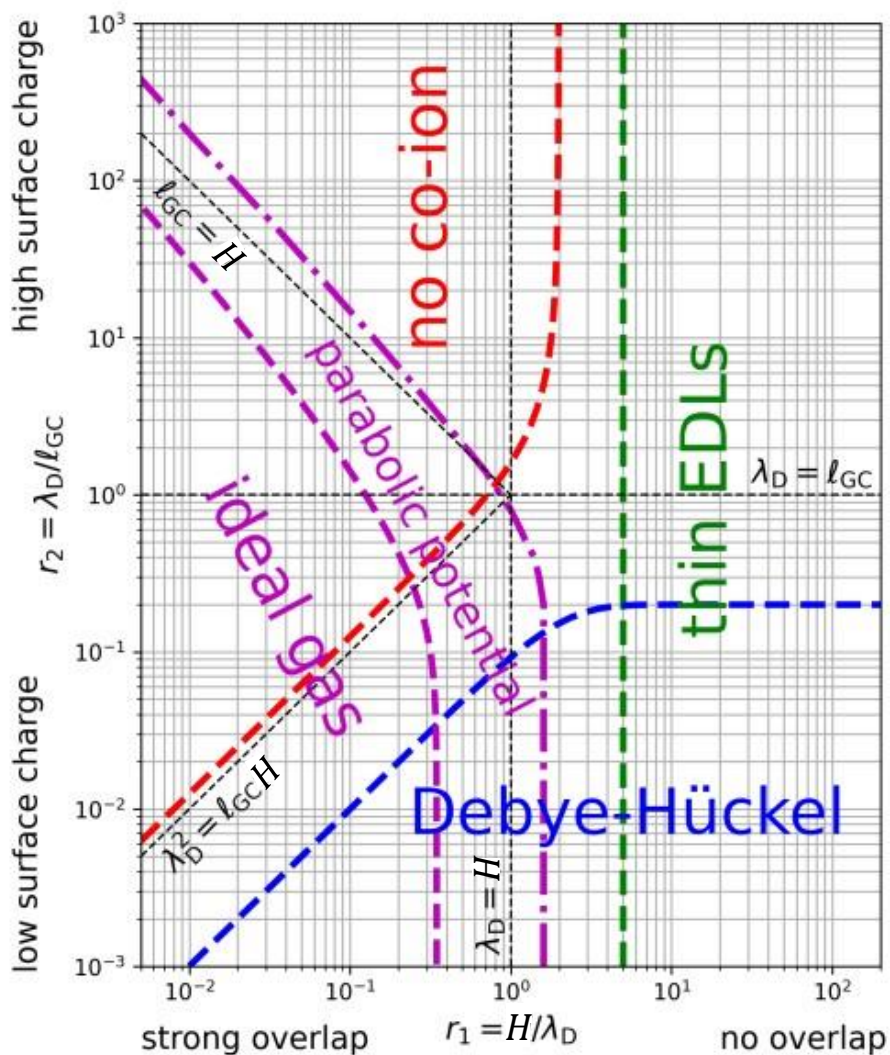


Figure 37 : Domaines de validité des différentes solutions approximées de l'équation de Poisson-Boltzmann pour une solution électrolytique confinée entre deux parois planes, en fonction des rapports $r_1 = H/\lambda_D$ et $r_2 = \lambda_D/l_{GC}$, où H est la distance entre les parois, λ_D la longueur de Debye, et l_{GC} la longueur de Gouy-Chapman. (Herrero and Joly, 2022b)

Afin de décrire les couplages électrocinétiques, j'utilise le modèle de Poisson-Nerst-Planck (PNP) dont les équations seront rappelées plus bas. C'est un modèle mésoscopique qui traite l'électrolyte dans son ensemble comme un domaine continu. La dynamique du solvant obéit à l'équation de Navier-Stokes et les ions sont considérés comme des charges ponctuelles qui n'ont aucun impact sur les propriétés du solvant. Hormis les interactions électrostatiques entre les ions et avec l'interface chargée, aucune interaction spécifique (moléculaire) des ions n'est prise en compte. Plus précisément, le modèle se compose de l'équation de Poisson, de l'équation de Nernst-Planck et de l'équation de Navier-Stokes. Les domaines de validité des différentes solutions approximatives du modèle PNP pour des pores plans sont représentés Figure 37 en fonction des longueurs caractéristiques de la double couche électrique définies au chapitre 2 avec H la distance entre les parois (i.e., le diamètre de pore), λ_D la longueur de Debye, et l_{GC} la longueur de Gouy-Chapman. Lorsque λ_D est petite par rapport à la taille du canal, on peut se ramener au comportement limite de la double couche électrique mince (thin EDL). En revanche, si les doubles couches électriques des parois en vis-à-vis se chevauchent et que la densité surfacique de charge est suffisamment grande pour exclure les co-ions, l'approximation est la limite sans co-ion. La limite de Debye-Hückel correspond au cas à faible densité surfacique de charge, lorsque l'équation de Poisson-Boltzmann peut être linéarisée. Lorsque les doubles couches électriques se chevauchent et pour des charges de surface suffisamment faibles, le potentiel et les densités ioniques sont presque homogènes : on parle ici de limite du gaz idéal. Enfin, pour des chevauchements de double couche électrique plus faibles, on peut développer la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann, le champ de potentiel est alors parabolique. Nous chercherons par la suite à replacer les conditions de stockage rencontrées dans le COx dans ce diagramme.

Lors de ma thèse, j'ai repris la méthode numérique développée par (Yoshida et al., 2014) pour résoudre les écoulements électro-cinétiques décrits par le modèle PNP. La méthode est également capable d'analyser le comportement transitoire, ce qui n'est pas possible avec les méthodes existantes basées sur l'équation de Poisson-Boltzmann. Le modèle sera appliqué tout d'abord à un pore isolé dans la gamme de paramètres représentatifs du COx pour caractériser l'impact du couplage électrocinétique sur le transport puis sur une géométrie plus complexe.

Pour résoudre chacune des équations, le schéma numérique mis en place est entièrement basé sur la méthode de Lattice Boltzmann (LBM). La LBM a été initialement développée comme une méthode numérique alternative pour résoudre les équations de type Navier-Stokes avant d'être étendue à la résolution des équations de type convection-diffusion (Guo and Shu, 2013; Krüger et al., 2017; Mohamad, 2011; Succi, 2018). La LBM est un choix intéressant car elle est facile à utiliser en termes de programmation et est compatible avec le

calcul parallèle massif par GPU. De plus, lorsque nous considérons les phénomènes électro-cinétiques dans des géométries complexes comme le transport d'ions dans les milieux poreux tel que l'argilite du COx (Pazdniakou et al., 2018b; Yang and Wang, 2018), la LBM est un outil approprié compte tenu de son succès pour simuler les phénomènes de transfert.

La méthode LBM a déjà été utilisée pour analyser les écoulements électro-cinétiques et appliquée avec succès pour des écoulements à l'échelle micro (Capuani et al., 2004; Chai and Shi, 2007; Guo et al., 2005; Pagonabarraga et al., 2005; Wang et al., 2008, 2007; Wang and Kang, 2010; Zhang, 2011). De nombreuses améliorations ont été apportées à la méthode numérique de résolution du modèle Poisson-Nernst-Planck. Implémenté avec différents temps de relaxation (dit MRT), un modèle permettant la simulation de fluide non newtonien en utilisant l'écoulement électro-osmotique avec un potentiel de surface hétérogène a été développé par (Yang, 2018). Une méthode capable de résoudre un système en coordonnées cylindriques a été développée pour les écoulements électro-cinétiques (Yang et al., 2023). (Li et al., 2021) ont eux aussi couplé écoulement électrocinétique et transport réactif pour permettre d'optimiser le choix des paramètres de réaction et d'écoulement lors de procédés industriels. Des simulations en trois dimensions avec un modèle LBM à deux temps de relaxation (dit TRT) ont été mises en place par (Guan et al., 2021) pour étudier l'amélioration du mélange et du transport en fonction des motifs de surface et du champ électrique externe. Dans le cadre d'application au stockage de déchet radioactif notamment, (Zhang and Wang, 2015) ont amélioré la modélisation physique avec un modèle couplant électrocinétique et transport réactif. Ils ont, grâce à ce modèle, étudié la phénoménologie liée aux interactions avec les charges de surface. Cependant, seules deux méthodes numériques (Obliger et al., 2013, Yoshida et al., 2014) basées sur la LBM sont capables de résoudre le modèle PNP sans approximation, en tenant compte du régime transitoire et en imposant une condition aux interfaces à densité surfacique de charge constante. Cependant, la méthode de (Obliger et al., 2013) étant hybride, elle ne permet pas de préserver la parallélisation massive permise par la LBM, au contraire de celle de (Yoshida et al., 2014). Cette dernière n'a jamais fait l'objet d'application au COx ou sur des réseaux poreux complexes. J'ai implémenté cette méthode dans un code maison développé au Laboratoire GeoRessources et testé extensivement.

Dans ce qui suit, le modèle PNP sera tout d'abord présenté section 5.2. Viendra ensuite la présentation de la méthode LBM ainsi que les équations LBM associées aux équations de modèle PNP et les conditions aux limites associées, en section 5.3. La validation du code, par équation puis couplée, est présentée section 5.4. Dans la section 5.5, le modèle sera appliqué au COx pour prédire l'influence du couplage électrocinétique sur le transport à l'échelle des pores dans la roche saturée. La conclusion sera finalement présentée section 5.6.

5.1. Modèle électrocinétique de Poisson-Nernst-Planck

5.1.1. Equations régissant le modèle

Dans cette section, les équations du modèle décrivant le comportement d'une solution électrolytique seront énoncées. L'échelle qui nous intéresse va de plusieurs nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres, ce qui est suffisamment grand par rapport à l'échelle atomique. Par conséquent, nous supposons que les descriptions continues des phénomènes de transport sont toujours valides (Boţan et al., 2011). Le flux de la solution électrolytique est alors régi par les équations de Navier-Stokes, ici en formulation eulérienne :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5.1)$$

$$\rho_0 \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (5.2)$$

où t est le temps. Les fonctions $\mathbf{u}(t, \mathbf{x})$ et $p(t, \mathbf{x})$ sont respectivement la vitesse d'écoulement et la pression de la solution électrolytique, et $\mathbf{F}(t, \mathbf{x})$ est la force volumique agissant sur l'unité de volume située en \mathbf{x} , qui est la coordonnée spatiale. Les constantes ρ_0 et μ sont la densité et la viscosité dynamique de la solution électrolytique.

Nous présentons ensuite l'équation de conservation pour les espèces ioniques dans la solution électrolytique. Dans ce qui suit, les indices $+$ et $-$ désignent les quantités relatives aux cations et aux anions. Avec ρ_{\pm} désignant la concentration, la conservation de masse des espèces est donnée par :

$$\frac{\partial \rho_{\pm}}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[-\frac{ez_{\pm}D_{\pm}}{k_B T} \rho_{\pm} \nabla \phi - D_{\pm} \nabla \rho_{\pm} + \rho_{\pm} \mathbf{u} \right] \quad (5.3)$$

où e est la charge unitaire, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. Les constantes z_{\pm} et D_{\pm} dans l'équation (5.3) sont respectivement la valence et le coefficient de diffusion de l'espèce en question. Ici, les premier, deuxième et troisième termes entre crochets du côté droit de l'équation du flux $\mathbf{J}_{\pm} = \left[-\frac{ez_{\pm}D_{\pm}}{k_B T} \rho_{\pm} \nabla \phi - D_{\pm} \nabla \rho_{\pm} + \rho_{\pm} \mathbf{u} \right]$ sont les contributions de l'électro-migration (réponse directe à un champ électrique), de la diffusion et de l'advection de la solution électrolytique, respectivement. Ce modèle du flux d'ions est appelé modèle de Nernst-Planck (Newman and Balsara, 2021). Le potentiel électrique ϕ obéit à l'équation de Poisson suivante :

$$\epsilon_r \epsilon_0 \Delta \phi = -\rho_e \quad (5.4)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la permittivité relative du solvant. La densité de charge électrique nette ρ_e est liée aux concentrations en ions par :

$$\rho_e = \mathcal{F}(\rho_+ - \rho_-) \quad (5.5)$$

où \mathcal{F} est la constante de Faraday ($\mathcal{F} = eN_a$ avec N_a étant le nombre d'Avogadro). Dans le document présent, nous supposons que la force volumique agissant sur la solution électrolytique équation (5.3) est uniquement due à l'interaction de la charge nette et du champ électrique :

$$\mathbf{F} = -\rho_e \nabla \phi \quad (5.6)$$

5.1.2. Conditions aux limites à l'interface solide/liquide

La condition limite pour la vitesse d'écoulement à l'interface solide/liquide est la condition ordinaire de non-glissement :

$$\mathbf{u} = \mathbf{0} \quad (5.7)$$

Un glissement à l'interface solide/liquide peut se manifester dans les écoulements de gaz à l'échelle nanométrique mais nous adoptons ici la condition de non-glissement simple, car nous sommes en condition saturée et l'échelle des problèmes considérés dans le présent document est suffisamment grande puisque nous travaillerons au voisinage de la taille de pore la plus représentée dans le COx, 18nm de diamètre. La condition limite pertinente pour la concentration ionique est la condition de flux nul à travers l'interface solide/liquide :

$$\mathbf{J}_\pm \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (5.8)$$

où \mathbf{n} est le vecteur normal unitaire pointant vers l'intérieur de la région fluide. En substituant l'équation (5.3) dans l'équation (5.8), on obtient :

$$\frac{ez_\pm D_\pm}{k_B T} \rho_\pm \nabla \phi \cdot \mathbf{n} + D_\pm \nabla \rho_\pm \cdot \mathbf{n} - \rho_\pm \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (5.9)$$

Enfin, nous présentons les conditions aux limites pour le potentiel électrique. Nous supposons que soit la densité surfacique de charge σ , soit le potentiel zêta ζ est donné à l'interface solide/liquide. Cette densité surfacique de charge est effective, elle correspond à la densité de charges liées aux défauts des structures cristallines possiblement écrantées par des contre-ions condensés à la surface (et immobiles). Des simulations de dynamique moléculaire ont émis un doute quant à l'existence de cette couche condensée, puisque seulement 6% des charges serait compensées par des contre-ions (Tournassat et al., 2009). Si la distribution de charge de surface n'est pas connue a priori, l'équation de Poisson doit être résolue sur le domaine comprenant les corps solides diélectriques et/ou les corps solides avec distribution de charge interne. Nous avons donc deux types de conditions limites possibles.

Dans le cas où la densité de charge de surface est spécifiée, la condition limite de type Neumann résultant de la loi de Gauss est imposée :

$$-\epsilon_r \epsilon_0 \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = \Sigma \quad (5.10)$$

Si le potentiel zêta est spécifié, la condition limite de type Dirichlet $\phi = \zeta$ est imposée.

5.2. Méthode LBM

Dans cette section, le modèle LBM sera présenté pour la résolution des équations du modèle pour les écoulements électrocinétiques. L'ensemble des équations se compose de (i) l'équation de Navier-Stokes (5.2) avec les équations (5.1) et (5.6), (ii) l'équation de Nernst-Planck (5.3), et (iii) l'équation de Poisson (5.4) avec l'équation (5.5). Les équations de Lattice Boltzmann (LB) sont définies pour chacune de ces équations. Dans la section 5.3.1, l'équation LB couramment utilisée pour les équations (i) à (iii) est décrite, et des définitions détaillées spécifiques à chaque processus de transport sont données dans les sections 5.3.2 à 5.3.4. Enfin, la procédure de calcul est présentée dans la section 5.3.5.

5.2.1. Équations de Lattice Boltzmann

L'équation LB régit le comportement de la fonction de distribution $f_i(t, x)$, où $i = 0, 1, 2, \dots, N$. Des grandeurs physiques telles que le potentiel électrique et la concentration ionique sont obtenues comme moments de la fonction de distribution, comme décrit ci-dessous. Chacune des f_i est « transportée » sur un réseau spatial régulier avec des vitesses désignées par des mécanismes de propagation et de collision. La direction de la vitesse est définie en termes du vecteur \mathbf{e}_i . La symétrie du réseau de vecteurs vitesse et le nombre de vecteurs est choisie pour des raisons de stabilité numérique, certains termes imposant une plus grande résolution en vitesse pour que les équations de conservation soient respectées. La définition du vecteur \mathbf{e}_i dépend donc de la forme de l'équation aux dérivées partielles à résoudre, comme on peut le voir Figure 38. Pour la discrétisation D2Q9 qui servira pour les équations de Navier-Stokes, on a donc :

$$\begin{aligned} (\mathbf{e}_0 \ \mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_3 \ \mathbf{e}_4 \ \mathbf{e}_5 \ \mathbf{e}_6 \ \mathbf{e}_7 \ \mathbf{e}_8) &= \begin{pmatrix} \mathbf{e}^x \\ \mathbf{e}^y \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Pour résoudre l'équation de Poisson et l'équation de Nernst-Planck, on utilise la D2Q5 tel que :

$$(\mathbf{e}_0 \ \mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_3 \ \mathbf{e}_4) = \begin{pmatrix} \mathbf{e}^x \\ \mathbf{e}^y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

L'équation LB s'écrit alors :

$$f_i(t + \Delta t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) - f_i(t, \mathbf{x}) = M^{-1} \cdot \hat{S} \cdot M(f_i^{eq} - f_i)(t, \mathbf{x}) + \frac{\Delta t}{2} (G_i(t, \mathbf{x}) + G_i(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x)) \quad (5.13)$$

où Δt et Δx sont respectivement l'intervalle de temps et l'intervalle d'espace de la grille. La matrice de transformation M en D2Q9 est défini tel que :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 4 & -2 & -2 & -2 & -2 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & 2 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

En D2Q5, cette matrice s'exprime comme :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ -4 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

La matrice diagonale \hat{S} s'exprime en D2Q9 comme :

$$diag(\hat{S}) = \begin{pmatrix} 0 \\ s_v \\ s_v \\ 0 \\ s_q \\ 0 \\ s_q \\ s_v \\ s_v \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

En D2Q5, la matrice diagonale \hat{S} s'exprime comme :

$$diag(\hat{S}) = \begin{pmatrix} s_t \\ s_t \\ s_t \\ s_t \\ s_t \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

La fonction G_i correspond au terme source qui permet de traiter les couplages entre les différents champs ou plus simplement d'imposer un champ de force externe. Cette équation décrit l'évolution temporelle de la densité de probabilité de trouver une particule dans le système avec une vitesse \mathbf{u} à un endroit \mathbf{x} et à un temps t . Le premier terme du côté droit est

le terme de collision, qui définit le processus de relaxation pendant un pas de temps, avec $1/s_v$ et f_i^{eq} étant le coefficient de relaxation et la fonction de distribution à l'équilibre. Pour les équations de Poisson et Nernst Planck, le terme de collision utilisé est la méthode à simple temps de relaxation (SRT), dans laquelle toutes les fonctions de distribution se relaxent avec le coefficient de temps de relaxation commun $1/s_v$, indépendamment de i . La SRT souffre de plusieurs inconvénients liés à la stabilité et la précision des calculs, qui sont éliminés en utilisant la méthode à double temps de relaxation (TRT) où $s_q = 8(2 - s_v)/(8 - s_v)$, tout en conservant la simplicité de la méthode SRT. Les équations du modèle de Poisson-Nernst-Planck sont résolues avec cette méthode. Les définitions de G_i et f_i^{eq} seront données dans les sous-sections suivantes pour les différents champs (ρ , ρ_{\pm} et ϕ) traités par la méthode LBM.

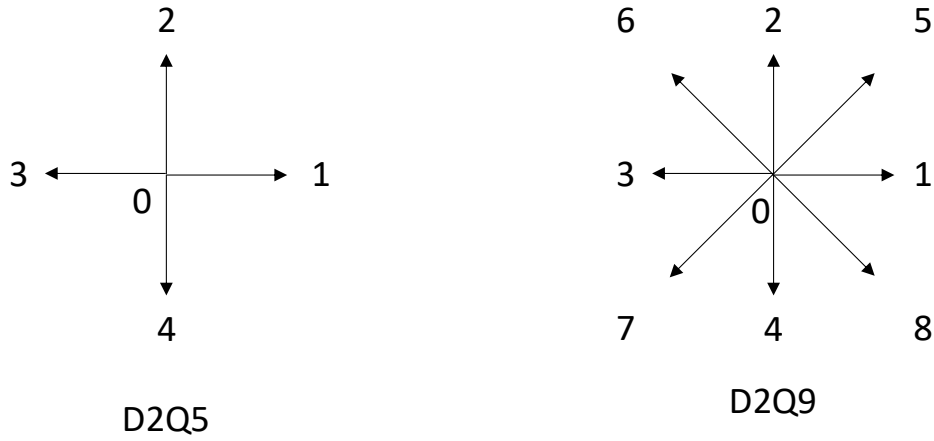


Figure 38 : discrétisation D2Q5 et D2Q9 du champ de vitesse avec la méthode LBM.

Dans la mise en œuvre du LBM, le calcul de l'équation (5.13) est divisé en deux. Le processus de collision et le processus de propagation sont respectivement :

$$\hat{f}_i(t, \mathbf{x}) = f_i(t, \mathbf{x}) + M^{-1} \cdot \hat{S} \cdot M(f_i^{eq} - f_i)(t, \mathbf{x}) + \frac{\Delta t}{2} G_i(t, \mathbf{x}) \quad (5.18)$$

$$f_i(t + \Delta t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) = \hat{f}_i(t, \mathbf{x}) + \frac{\Delta t}{2} G_i(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) \quad (5.19)$$

Ayant introduit de façon générale la méthode LBM, la discrétisation pour chacune des équations régissant le modèle peuvent être maintenant introduite.

5.2.2. Équation de Navier-Stokes

5.2.2.1. Modèle LB

La fonction de distribution à l'équilibre est définie tel que :

$$f_i^{eq} = \omega_i \rho \left(1 + \frac{3}{c_u} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u} + \frac{9}{2c_u^2} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{3}{2c_u^2} \mathbf{u}^2 \right) \quad (5.20)$$

Ici nous sommes en D2Q9. Le vecteur \mathbf{e}_i correspond donc à l'équation 5.11. La masse volumique s'obtient comme :

$$\rho = \sum_{i=0}^N f_i \quad (5.21)$$

Le champ de vitesse est calculé tel que :

$$\rho \mathbf{u} = c_u \sum_{i=0}^N \mathbf{e}_i f_i \quad (5.22)$$

Ici, $c_u = \Delta t / \Delta x$, et le coefficient de poids ω_i est défini comme :

$$\omega_i = \begin{cases} 4/9, & (i = 0) \\ 1/9, & (i = 1, \dots, 4) \\ 1/36, & (i = 5, \dots, 8) \end{cases} \quad (5.23)$$

Ce dernier satisfait les conditions suivantes :

$$\sum_{i=0}^N \omega_i = 1, \quad \sum_{i=0}^N \mathbf{e}_i \omega_i = \mathbf{0}, \quad \sum_{i=0}^N \mathbf{e}_i^a \mathbf{e}_i^b \omega_i = \frac{1}{3} \delta_{ab} \quad (5.24)$$

où δ_{ab} est le delta de Kronecker. La force volumique est calculée comme :

$$G_i = \frac{3\omega_i}{c_u^2} (\mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_i) \quad (5.25)$$

où \mathbf{F} est défini par l'équation (5.6). La valeur de $\partial\phi/\partial x$, nécessaire pour calculer \mathbf{F} , est évaluée au moment du calcul de l'équation de Poisson. Si nous fixons la valeur du coefficient de temps de relaxation comme :

$$\frac{1}{s_v} = \frac{1}{2} + \frac{3\Delta t}{\Delta x^2} \nu \quad (5.26)$$

alors la vitesse d'écoulement \mathbf{u} et la pression $p = c_u^2 \rho / 3$ sont obtenues en utilisant la convergence LBM vers la solution de l'équation de Navier-Stokes dans la limite où $\Delta x \rightarrow 0$ (Chen and Doolen, 1998; Succi, 2001). Strictement parlant, la solution numérique satisfait l'équation de Navier-Stokes avec une compressibilité artificielle. Cependant, étant donné que la variation de ρ (ou p) est d'un ordre supérieur à Δx et que la divergence de \mathbf{u} est donc faible, cette méthode est appliquée pour obtenir le champ d'écoulement.

5.2.2.2. Conditions aux bords

Nous considérons la frontière solide/liquide au point médian entre $\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x \in \Omega$ et $\mathbf{x} \notin \Omega$. Pour imposer la condition limite sans glissement (5.7), nous utilisons la procédure de rebond simple qui garantit l'absence de transport de masse à travers la frontière sous la forme :

$$f_i(t + \Delta t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) = \widehat{f}_j(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) \quad (5.27)$$

Ici, et dans ce qui suit, l'indice j indique la direction opposée à i , c'est-à-dire $\mathbf{e}_i = -\mathbf{e}_j$.

5.2.3. Équation de Nernst-Planck

5.2.3.1. Modèle LB

Le flux \mathbf{J}_\pm de l'équation de Nernst-Planck se compose des termes d'électro-migration, de diffusion et de convection. Si nous considérons le coefficient de ρ_\pm dans le terme de migration comme faisant partie de la vitesse de convection de l'équation convection-diffusion, la fonction de distribution d'équilibre LBM pour l'équation générale de convection-diffusion s'écrit (Yoshida et al., 2014) :

$$f_i^{eq} = \omega_i \rho_\pm \left(1 + \frac{3\Delta t}{\Delta x} \left(\mathbf{u} - \frac{e z_\pm D_\pm}{k_B T} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}} \right) \cdot \mathbf{e}_i \right) \quad (5.28)$$

Le champ de vitesse est ici discrétisé en D2Q5, c'est donc l'équation 5.13 qui définit \mathbf{e}_i . Avec la concentration qui s'obtient comme :

$$\rho_\pm = \sum_{i=0}^N f_i \quad (5.29)$$

Ici le coefficient de poids ω_i est défini comme :

$$\omega_i = \begin{cases} 1/3, & (i = 0) \\ 1/6, & (i = 1, \dots, 4) \end{cases} \quad (5.30)$$

La relation entre le coefficient de relaxation et le coefficient de diffusion est :

$$\frac{1}{s_v} = \frac{1}{2} + \frac{3\Delta t}{\Delta x^2} D_\pm \quad (5.31)$$

Puisque le terme d'électro-migration est intégré dans la fonction de distribution d'équilibre, il n'y a pas de terme source, et donc $G_i = 0$ dans l'équation (5.13). Par conséquent, combiné avec l'évaluation locale de $\partial \phi / \partial x$ dans, le schéma actuel pour l'équation de Nernst-Planck est également mis en œuvre localement, et la communication avec les points de grille environnants se fait uniquement à travers le processus de propagation (équation (5.15)). L'un des avantages de cette localité est que la condition limite d'origine pour le flux d'ions est facilement mise en œuvre en utilisant les règles standards aux frontières, et le flux artificiel dans les problèmes dépendant du temps est correctement éliminé.

5.2.3.2. Conditions aux bords

Rappelons que, dans le schéma pour l'équation de Nernst-Planck, toutes les contributions aux flux d'ions sont intégrées dans l'opérateur de collision et donc il n'y a pas de terme source. Grâce à cette caractéristique, la condition limite de flux nul (5.9) de type Neumann est facilement imposée en utilisant la procédure de rebond standard présentée équation (5.26). Cette forme de condition limite de type Neumann est assez complexe à implémenter si le terme d'électro-migration est considéré dans le terme source (Wang and Kang, 2010). Au lieu d'utiliser l'équation (5.9), une condition limite simplifiée sous la forme suivante est souvent utilisée (Ng and Tan, 2007; Park et al., 2007; Yang et al., 2001):

$$\rho_{\pm} = \rho_{0,\pm} e^{-\frac{ez_{\pm}\phi}{k_B T}} \quad (5.32)$$

où $\rho_{0,\pm}$ est la concentration de référence. Cette condition est dérivée en intégrant l'équation (5.3), en supposant $u = 0$ et un état stationnaire. L'équation (5.32) implique que le potentiel de référence est fixé à $\phi = 0$ quand la concentration est $\rho_{0,\pm}$. Il n'est pas approprié de supposer cette correspondance entre le potentiel et la concentration si les champs potentiels interne et externe sont combinés. Différentes valeurs du potentiel de référence doivent être attribuées à chaque point sur la frontière. De plus, le comportement dépendant du temps n'est pas capturé correctement par l'équation (5.32), car la condition de type Dirichlet (5.32) permet un flux d'ions à travers la frontière, ce qui est clairement artificiel à l'interface solide/liquide non réactive. Par conséquent, la condition limite originale (5.9) est préférée.

La condition limite de Dirichlet, c'est-à-dire la condition limite à valeur fixe ($\rho_{\pm} = \rho_0$), est imposée en utilisant l'équation suivante :

$$f_i(t + \Delta t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) = f_j(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) \quad (5.33)$$

L'analyse asymptotique des conditions limites, telle qu'exposée par (Yoshida and Nagaoka, 2010), est directement utilisée pour prouver que les équations (5.27) et (5.33) restituent avec précision les conditions limites de Neumann et de Dirichlet.

5.2.4. Équation de Poisson

5.2.4.1. Modèle LB

La fonction de distribution d'équilibre dans le terme de collision a la forme suivante :

$$f_i^{eq} = \omega_i \phi \quad (5.34)$$

Comme pour la section précédente, nous sommes en D2Q5. Avec le potentiel qui s'écrit :

$$\phi = \sum_{i=0}^N f_i \quad (5.35)$$

Le vecteur G , qui correspond au terme source, est défini comme :

$$G_i = \omega_i \rho_e \quad (5.36)$$

La valeur du coefficient de temps de relaxation est fixé à :

$$\frac{1}{s_v} = \frac{1}{2} + \frac{3\Delta t}{\Delta x^2} \epsilon_r \epsilon_0 \quad (5.37)$$

Alors ϕ est obtenu en utilisant la convergence LBM vers la solution de l'équation suivante lorsque Δx tend vers 0, en maintenant $\Delta t/\Delta x^2$ constant :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \epsilon_r \epsilon_0 \sum_j \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j^2} + \rho_e \quad (5.38)$$

Nous considérons la solution dans la limite lorsque t tend vers l'infini comme la solution de l'équation (4).

5.2.4.2. Conditions aux bords

Si la frontière existe entre $\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x \in \Omega$ et $\mathbf{x} \notin \Omega$, il n'est pas possible d'effectuer le processus de propagation (5.19). Par conséquent, nous devons attribuer une valeur appropriée à f_i . Dans le cas de la condition limite de type Neumann donnée par l'équation (5.10), nous remplaçons l'équation (5.19) par l'équation suivante :

$$f_i(t + \Delta t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) = \widehat{f}_j(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) + \Sigma \frac{\Delta t}{\Delta x} + \frac{\Delta t}{2} G_i(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) \quad (5.39)$$

Dans le cas de la condition limite de type Dirichlet, c'est-à-dire lorsque le potentiel à la frontière est donné comme $\phi = \zeta$, nous remplaçons l'équation (5.19) par l'équation suivante :

$$f_i(t + \Delta t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) = -\widehat{f}_j(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) + \frac{\zeta}{3} + \frac{\Delta t}{2} G_i(t, \mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta x) \quad (5.40)$$

Les conditions aux bords (5.37) et (5.38) reproduisent correctement la condition limite de Neumann et de Dirichlet dans la limite où Δx tend vers 0, la démonstration découlant des résultats de l'analyse asymptotique des conditions aux limites de (Yoshida and Nagaoka, 2010).

La condition limite périodique avec la différence de potentiel est imposée selon la méthode décrite par (Wagner and Pagonabarraga, 2002; Zou and He, 1997). Plus précisément, la partie non équilibrée de la fonction de distribution est translatée périodiquement, tandis que la partie équilibrée affiche une différence de potentiel. L'équation

suivante décrit la procédure dans la direction x , au point où x est à l'intérieur du domaine mais $x \pm \Delta x$ ne l'est pas :

$$f_i(t + \Delta t, x \pm \Delta x \mp L_x) = -\widehat{f}_i(t, x) - \omega_i \phi + \omega_i(\phi \mp \Delta \phi) + \frac{\Delta t}{2} G_i(t, x \pm \Delta x \mp L_x) \quad (5.41)$$

où les signes supérieur et inférieur s'appliquent à $i = 1$ et 3 , respectivement. Ici, L_x est la longueur du domaine de calcul dans la direction x , et $\Delta \phi$ est la différence de potentiel.

5.2.4.3. Évaluation de la dérivée du champ de potentiel

Puisque l'équation de Navier-Stokes et l'équation de Nernst-Planck incluent la dérivée de ϕ , la valeur de $\partial \phi / \partial x$ doit être évalué de manière appropriée. La méthode la plus couramment utilisée pour évaluer la dérivée dans les LBM existants est l'approximation par différences finies, dans laquelle la valeur de $\partial \phi / \partial x$ est évaluée à l'aide des valeurs de ϕ sur les points de grille environnants (Inamuro et al., 2004; Wang and Kang, 2010). Cependant, nous utilisons ici une autre méthode pour l'évaluation de la dérivée. L'analyse asymptotique systématique détaillée par (Yoshida and Nagaoka, 2010) conduit à une expression de la fonction de distribution développée sous forme de série de puissances dans l'intervalle de la grille (Δx). En prenant un produit de l'expansion avec e , on obtient la formule :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{3s_v}{\Delta x} \sum_{i=0}^N e_i f_i + O(\Delta x^2) \quad (5.42)$$

Notez que la formule ne contient aucune approximation par différences finies, et donc la dérivée est obtenue de manière complètement locale. Comme discuté par (Yoshida and Nagaoka, 2010), la précision d'ordre deux est valide tant que $\Delta t / \Delta x^2$ est maintenu constant. La validation numérique de la précision d'ordre deux a été réalisée par (Li et al., 2013), dans le cadre de leur étude sur la condition limite pour la LBM thermique. L'avantage remarquable de l'utilisation de cette évaluation locale (5.42) est qu'aucun traitement spécial n'est nécessaire près des bords. De plus, la compatibilité avec le calcul parallèle est directement héritée de la LBM originale.

5.2.5. Schéma d'intégration

Le modèle électrocinétique considéré ici est composé de l'équation de Poisson, qui est indépendante du temps, et des équations de Navier-Stokes et de Nernst-Planck, qui dépendent du temps. Étant donné que la solution numérique de ϕ est obtenue comme la limite à long terme de la solution dépendante du temps, un axe de temps artificiel en plus de t est introduit, noté \tilde{t} . La concentration ionique (anion ρ_- et cation ρ_+) et la vitesse d'écoulement \mathbf{u} de la solution électrolytique sont obtenues en utilisant l'axe commun t .

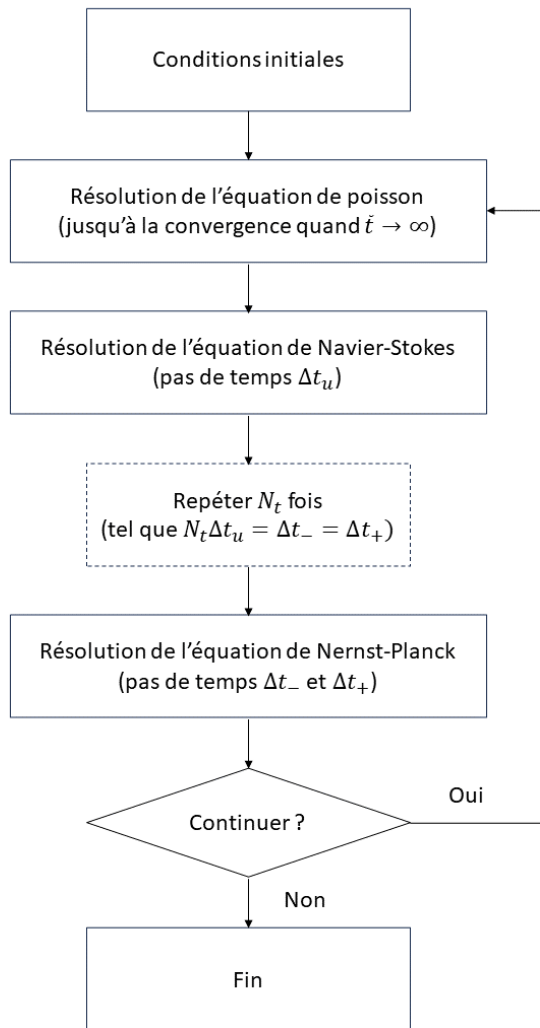


Figure 39: Implémentation LBM pour les écoulements électrocinétiques.

Cependant, étant donné que les échelles de temps de chaque phénomène de transport sont différentes, nous devons attribuer des valeurs différentes à l'intervalle de temps Δt . Dans la suite, nous désignons les pas de temps pour l'anion, le cation et la vitesse d'écoulement par Δt_- , Δt_+ et Δt_u , respectivement. Normalement, $\Delta t_u \ll \Delta t_-, \Delta t_+$ car la viscosité cinématique est beaucoup plus grande que les coefficients de diffusion des espèces ioniques.

La procédure itérative est illustrée dans la Figure 1 pour le cas de $N_t \Delta t_u = \Delta t_- = \Delta t_+$. La solution ϕ à chaque instant en t est obtenue comme la limite lorsque \tilde{t} tend vers l'infini pour la solution dépendante de \tilde{t} . Dans l'implémentation, l'itération par rapport à \tilde{t} est interrompue lorsque la différence entre deux valeurs successives de ϕ atteint une certaine tolérance, généralement 10^{-7} V, à tous les points de grille du domaine.

5.3. Validations numériques

La section qui suit présente les essais de validation réalisés pour chacune des équations indépendamment. Pour les cas de validation, on n'utilisera pas le jeu de paramètres du COx. Par la suite, deux cas test vérifient la capacité du code entièrement couplé à simuler un écoulement électro-osmotique. Pour toutes les vérifications on étudiera le cas d'un pore droit infini, un fluide confiné entre deux plaques présenté Figure 40, mis à part dans la section 5.4.2 pour la vérification de l'équation de Nernst Planck où on sera en milieu infini (simulé par des conditions périodiques aux bords).

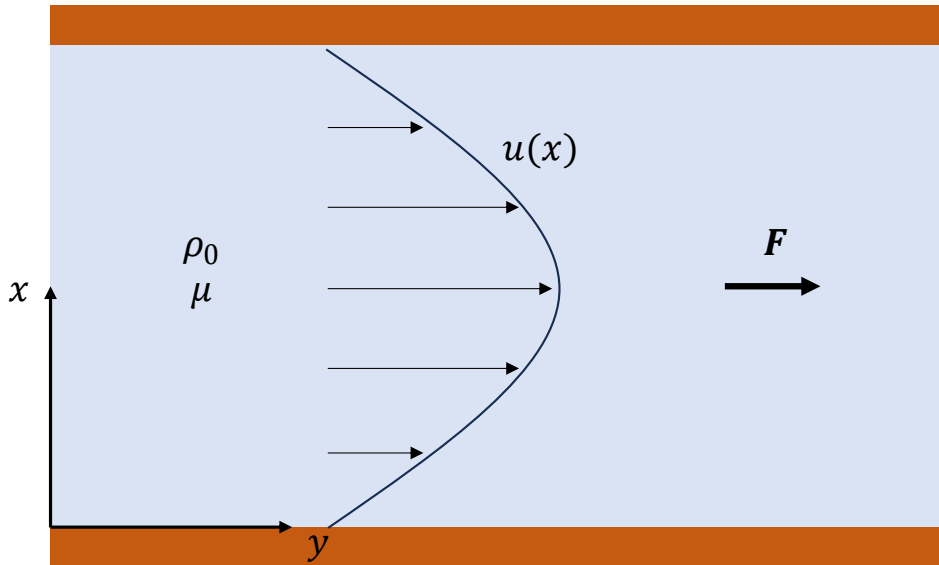


Figure 40: Représentation schématique d'un fluide entre deux plaques, géométrie utilisée pour les vérifications du modèle.

5.3.1. Équations de Navier-Stokes

Pour la vérification des équations (5.1) et (5.2), on vérifie tout d'abord la capacité du code à modéliser un écoulement. Pour cela, le cas test mis en œuvre est l'écoulement de Poiseuille, pour lequel il existe une solution analytique pour le champ de vitesse du fluide $u(x)$ en fonction de x , la distance à la paroi, sous la forme :

$$u(x) = u_{max} \left(\left| \frac{4x}{H} \right| - \frac{4x^2}{H^2} \right) \quad (5.43)$$

où H est la distance entre les plaques et u_{max} est la vitesse maximale entre celles-ci définie telle que :

$$u_{max} = \frac{1}{8} \frac{FH^2}{\rho_0 \nu} \quad (5.44)$$

avec $F = 1 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-2}$ la force volumique entrainant le fluide et $\rho_0 = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ sa masse volumique initiale. La viscosité cinématique est fixée telle que $\nu = 0.1 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La distance $H =$

100 dx avec $dx = 1$ et $dt = 1$ dans un domaine de $200dx$ de longueur. Pour cet écoulement, le nombre de Reynolds est $Re = 500$. Les conditions aux bords sont périodiques. Ainsi, sont visibles sur la Figure 41, normalisées par rapport à la vitesse maximale de Poiseuille. Résultats numériques et solution analytique sont en parfait accord, si bien que l'erreur L^2 pour cette simulation est de 3.5×10^{-4} .

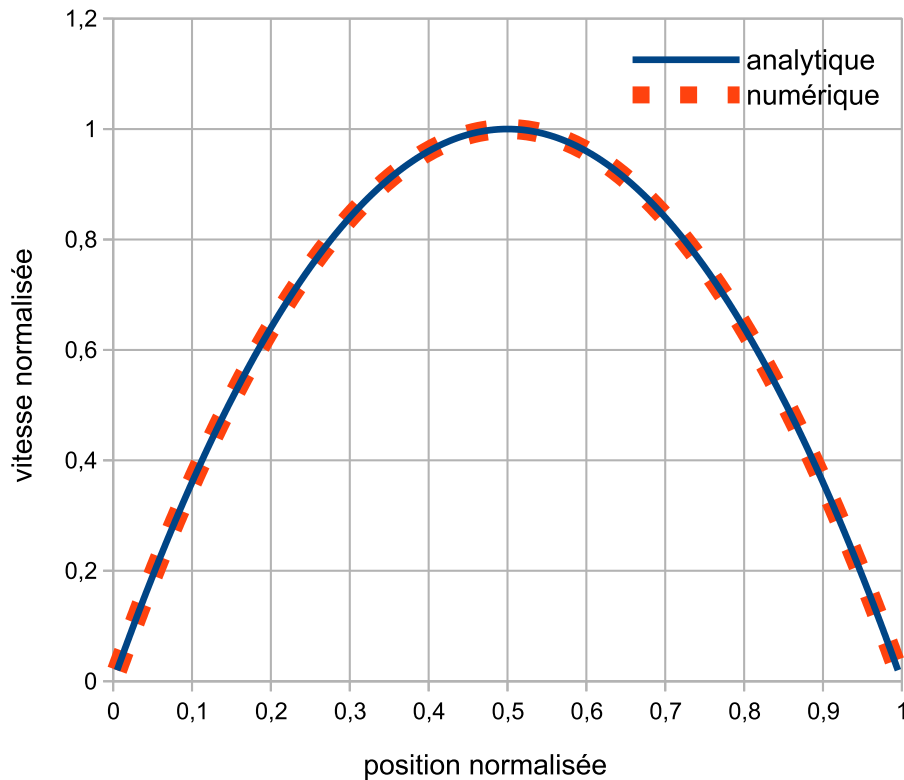


Figure 41 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique de l'écoulement de Poiseuille entre deux plaques.

5.3.2. Équation de Nernst-Planck

L'équation (5.3) sera vérifiée grâce à un essai d'advection-diffusion. Une source ponctuelle est insérée dans un milieu infini à la vitesse $u_x = 0.01 \text{ m.s}^{-1}$. On suit la propagation de ce signal et on la compare à la solution analytique suivante :

$$\rho_c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi(4Dt + p)}} e^{-\frac{(x-x_0-u_x t)^2}{4Dt+p}} \quad (5.45)$$

Avec x la position du pic et x_0 sa position initiale, $D = 0.01 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ le coefficient de diffusion, t le temps de propagation et $p = 40 \text{ m}^2$ un paramètre d'amplitude du signal. Au temps $t = 0$, le signal est initialisé tel que :

$$\rho_{c0}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi p}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{p}} \quad (5.46)$$

La simulation est paramétrée telle que $Pe = 1$. Le domaine est $200dx \times 10dx$ avec $dx = 1$ et $dt = 1$. Des conditions périodiques sont appliquées aux bords. La Figure 42 montre l'accord entre les résultats analytique et numérique au cours du temps. Les résultats sont normalisés par rapport à la valeur maximale de la concentration initiale. L'erreur L^2 pour ce cas test est toujours très basse avec une valeur de 1.3×10^{-3} . Des résultats équivalents sont obtenus en fixant non plus une vitesse mais un gradient de potentiel $\partial\phi/\partial x$ dans le domaine.

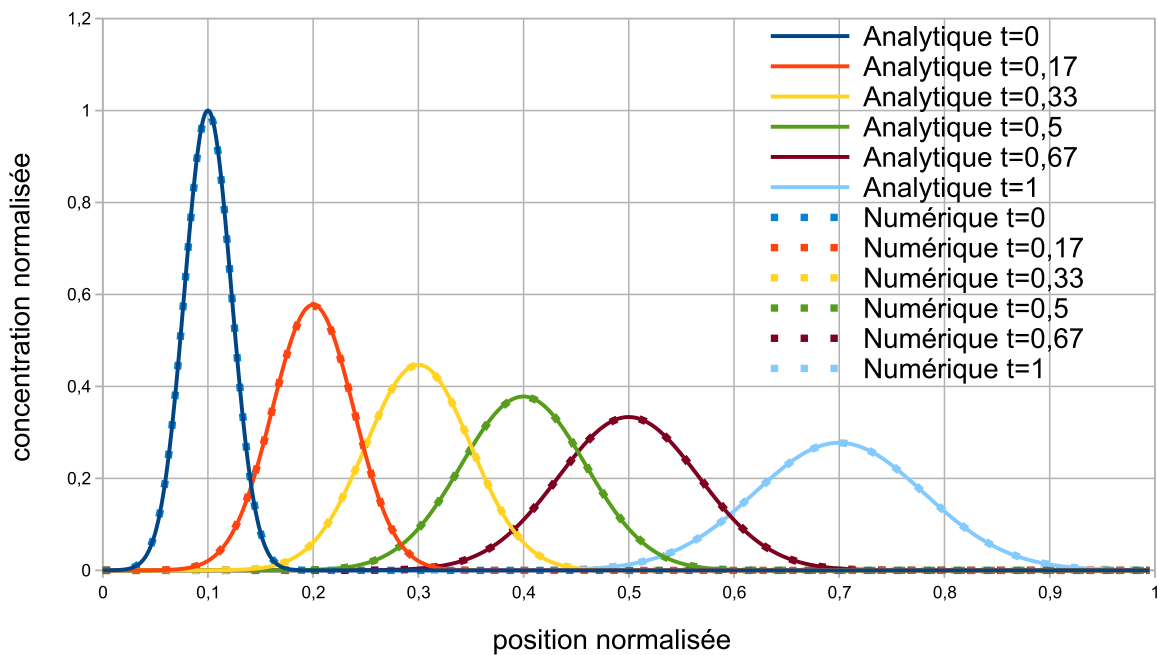


Figure 42 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique de la propagation d'une source ponctuelle en advection-diffusion en milieu infini.

5.3.3. Équation de Poisson

Le champ de potentiel électrique sera calculé grâce à l'équation (5.4). Pour vérifier la capacité du code à modéliser un potentiel électrique, on se place dans le cas d'un fluide entre deux parois chargées. Avec une condition au bord de Dirichlet, la solution analytique peut être obtenue d'après l'équation (5.4) :

$$\phi(x) = \frac{\rho_e}{2\epsilon_r\epsilon_0} x^2 + \frac{\rho_e H}{2\epsilon_r\epsilon_0} x + \zeta \quad (5.47)$$

Où x est la position, $\rho_e = 120.4 \text{ charge.m}^{-3}$ est la densité de charge, $\epsilon_r\epsilon_0 = 10^{-9} \text{F.m}^{-1}$ est la permittivité, $H = 100dx$ la distance entre les plaques et $\zeta = 2 \times 10^{-5} \text{V}$ le potentiel aux bords. Les résultats sont présentés Figure 43. Comme attendu, le champ de potentiel à une forme

parabolique, et varie de façon symétrique par rapport au centre du canal. Le domaine est $200dx \times 100dx$ avec $dx = 1$ et $dt = 1$. L'erreur L^2 pour cette essai est toujours très basse puisqu'elle se situe autour de la valeur 2.9×10^{-4} . La condition de Neumann a été vérifiée pour des conditions similaires et les résultats obtenus sont semblables.

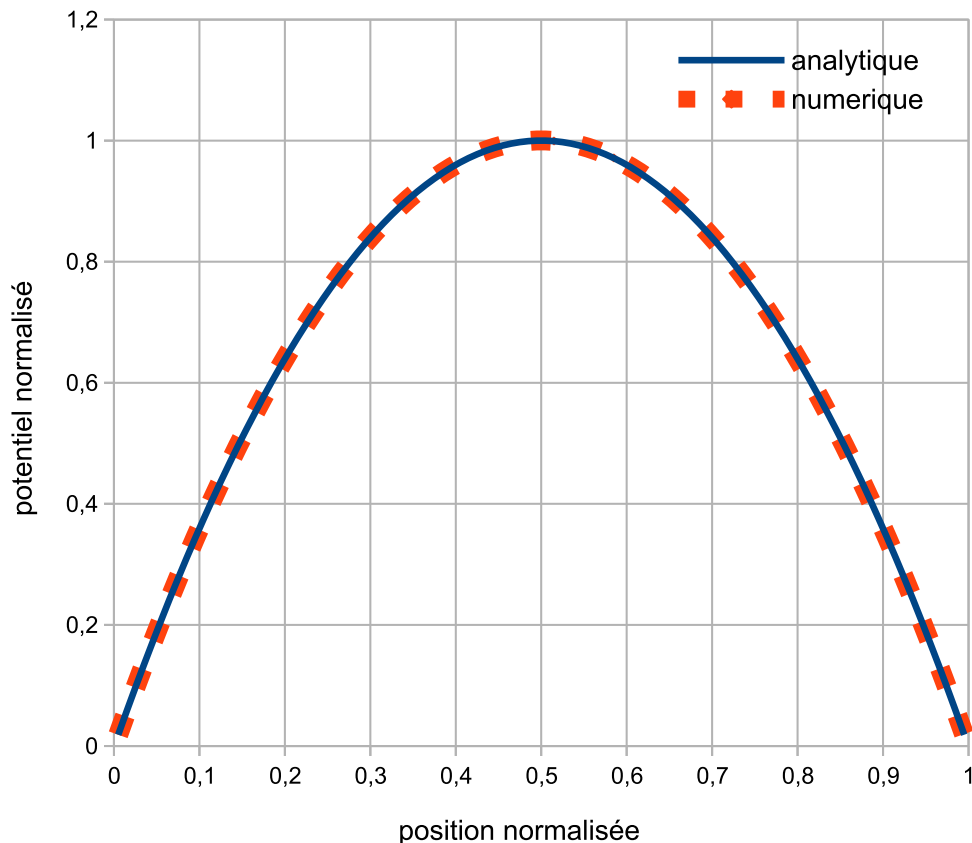


Figure 43 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique du champ de potentiel électrique induit par deux parois chargées.

5.3.4. Couplage

Dans cette partie, l'ensemble des équations validées précédemment vont être l'objet de nouveaux cas tests, couplés cette fois-ci. Le cas mis en place est celui d'un pore droit de largeur $2H$, représentant un fluide entre deux parois chargées avec une densité de charge constante Σ , soumis à une différence de potentiel électrique entre son entrée et sa sortie. Le fluide est un électrolyte 1:1, d'ions monovalents. Ainsi une double couche électrique est formée aux parois. Nous considérons donc le problème de l'écoulement électro-osmotique dans le sens du gradient de potentiel électrique, dans un canal de longueur infinie. L'écoulement électro-osmotique unidimensionnel en régime stationnaire est étudié numériquement en utilisant l'algorithme LBM. Sans gradient de pression et en l'absence de co-ions, une solution analytique pour l'écoulement peut être déduite et elle prend la forme :

$$u_x(y) = \frac{2E_x \epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{\rho_0 v e} \ln \left(\frac{\cos \kappa_* y/2}{\cos \kappa_* H/2} \right) \quad (5.48)$$

avec $E_x = 10^4 \text{ V.m}^{-1}$ le champ électrique imposé, κ_* défini tel que :

$$\frac{\Sigma e}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} = \kappa_* \tan \left(\frac{\kappa_* H}{2} \right) \quad (5.49)$$

où $\Sigma = -12.5 \times 10^{-5} \text{ charge.nm}^{-2}$ et $\epsilon_r \epsilon_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ C}^2.\text{Jm}^{-1}$. Ici la température est fixée à 273 K et ce sera le cas tout au long de ce chapitre. Nous n'étudions pas l'effet de la température sur le couplage. Les résultats sont présentés sur la Figure 44. Le modèle numérique LBM est capable de simuler avec une grande précision les écoulements électro-osmotiques sans sel ajouté pour la plage de paramètres dans laquelle l'approximation de Debye-Hückel est invalide (fort potentiel).

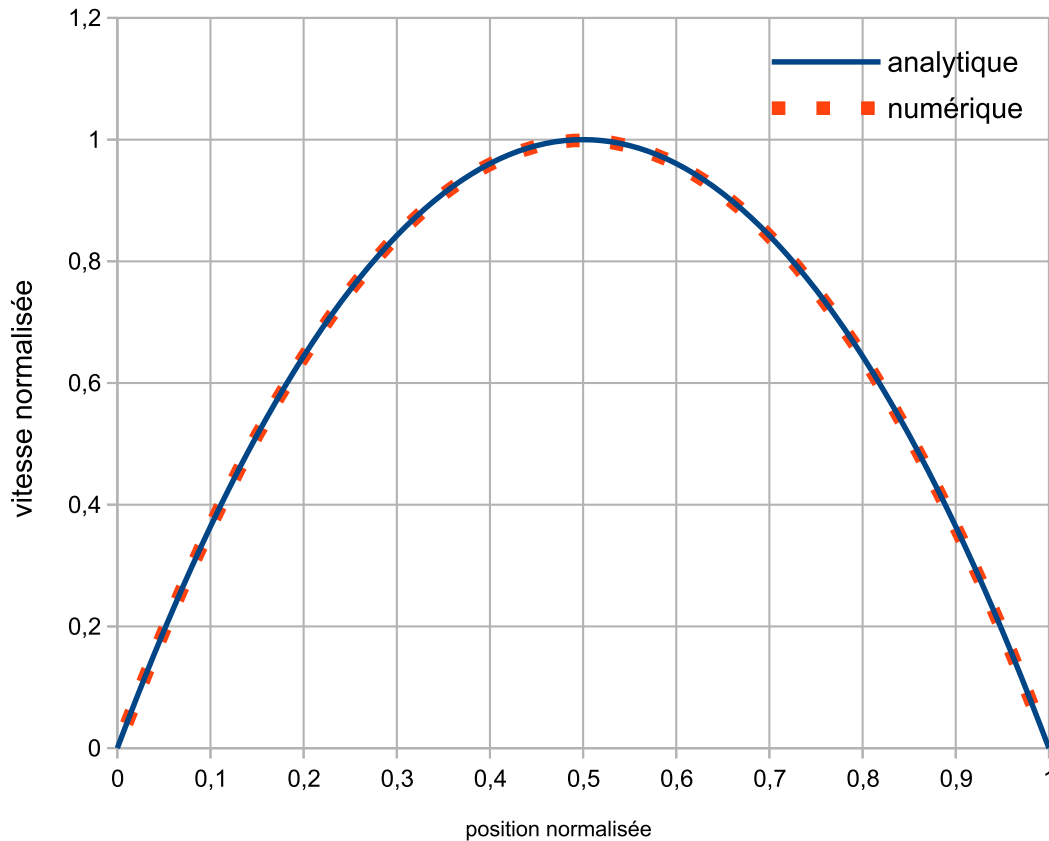


Figure 44 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique sur le champ de vitesse électro-osmotique sans sel ajouté.

Le même cas test est mis en place avec un électrolyte comprenant des contre-ions et des co-ions. Il existe là encore une solution approchée dans la limite de Debye-

Hückel :

$$u_x(y) = \frac{2E_x \Sigma}{\rho_0 \nu \kappa} \left(\frac{\cosh \kappa y - \cosh \kappa H}{\sinh \kappa H} \right) \quad (5.50)$$

avec

$$\kappa = \left(\frac{2n_0 e F}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (5.51)$$

L'algorithme fournit des résultats satisfaisant dans la limite de Debye-Hückel. Comme on peut le voir Figure 45, la validité de la solution analytique se dégrade à mesure que l'on entre dans de fortes densités surfaciques de charges et l'erreur sur la vitesse électro-osmotique dans le pore croît. Dans la gamme de paramètres utilisée, l'erreur relative maximale est de 1.7×10^{-2} au centre du domaine.

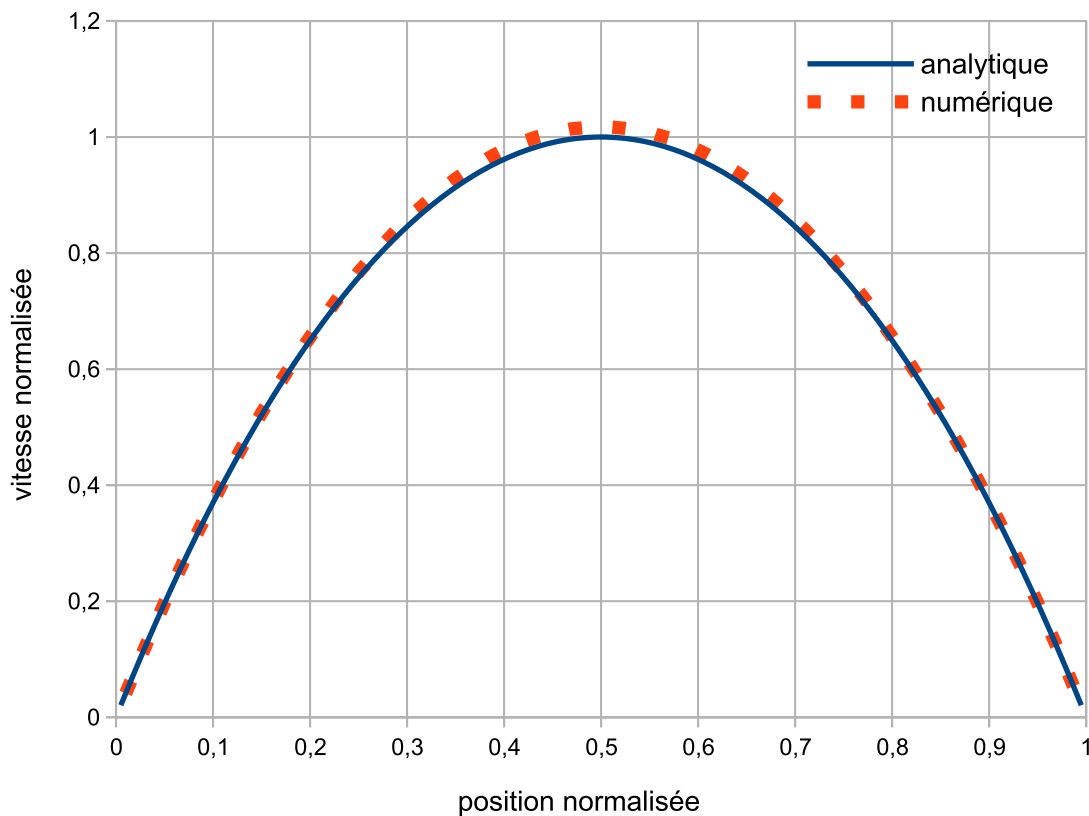


Figure 45 : Comparaison des résultats numériques avec la solution analytique sur le champ de vitesse électro-osmotique avec sel ajouté.

5.3.5. Étude de sensibilité de la solution

En complément j'ai réalisé une étude de convergence du maillage, présenté Figure 46. Cette étape est primordiale afin de pouvoir garantir par la suite la fiabilité des résultats et de dimensionner correctement la taille de domaine. Nous considérons toujours le cas test couplé

de la section 5.3.4 et pour le même jeu de paramètres numériques que le cas couplé avec sel ajouté mais en faisant varier le maillage, soit 10, 25, 50, 100 et 250 cellules selon le diamètre. Compte tenu de la largeur du canal de 500 nm, la taille de chaque cellule est donc de 50, 20, 10, 5, 2 nm, respectivement. La solution analytique de ce problème étant une solution approchée, on calcule ici l'erreur relative par rapport à la solution numérique pour le maillage le plus fin, utilisée comme solution de référence. Ici c'est l'erreur relative sur la vitesse qui est présentée. Pour les champs de concentration et de potentiel, les résultats sont équivalents. Néanmoins le temps de convergence dépend de l'équation considéré : les champs de concentration vont converger plus tard que le champ de vitesse et de potentiel. Il faut noter que 50 mailles environ sont nécessaires selon le diamètre de pore pour atteindre une erreur inférieure à 1%. Ce nombre de mailles significatifs doit être mis en regard des contraintes de maillage classiquement attendues en LBM pour des écoulements diphasiques par exemple (moins d'une dizaine de maille est suffisant pour atteindre cette précision). Ce raffinement supplémentaire du maillage est lié aux forts gradients aux parois en présence de la double couche et sera d'autant plus important que la densité de charge s'accroît.

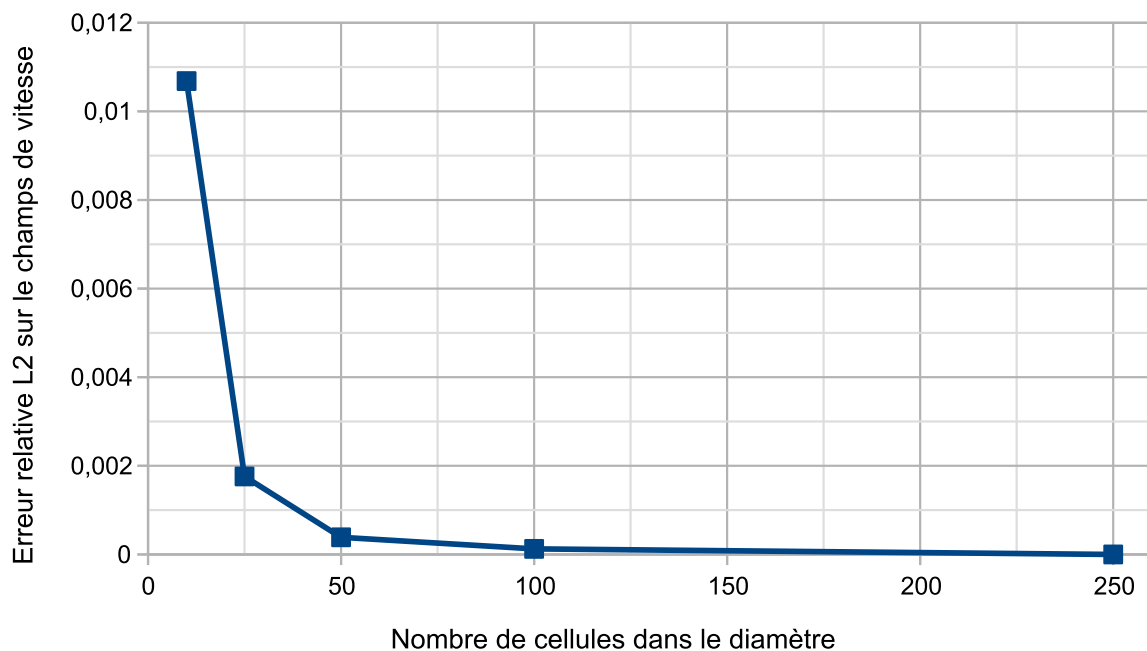


Figure 46 : Erreur relative L^2 calculée sur le champ de vitesse en fonction du nombre de cellules dans le diamètre d'un canal droit.

5.4. Application au COx

5.4.1. Conditions d'écoulement électro-osmotique et diagramme de régime

Le cas d'un écoulement électro-osmotique dans un pore infini est repris avec des paramètres se rapprochant de ceux du COx. Pour cette roche argileuse, on compte généralement $\Sigma = 0.1 \text{ charge.nm}^{-2}$ et une concentration initiale en co-ions $n_{0-} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$

(Gaucher et al., 2009; Leroy et al., 2007; Obliger, 2014; Tournassat et al., 2009). Ces quantités n'étant pas bien établies et pouvant être inhomogènes, nous choisissons de faire varier d'un ordre de grandeur au-dessus et en dessous des valeurs données précédemment pour étudier le comportement du COx dans une gamme de valeur représentative des conditions de stockage. Nous avons ainsi reporté sur la Figure 47 le domaine d'expression (illustré par un quadrilatère rouge) du COx pour un canal plan de diamètre 18 nm (soit la taille de pore la plus représentée dans le COx) sur le diagramme de régime des différentes solutions analytiques approchées.

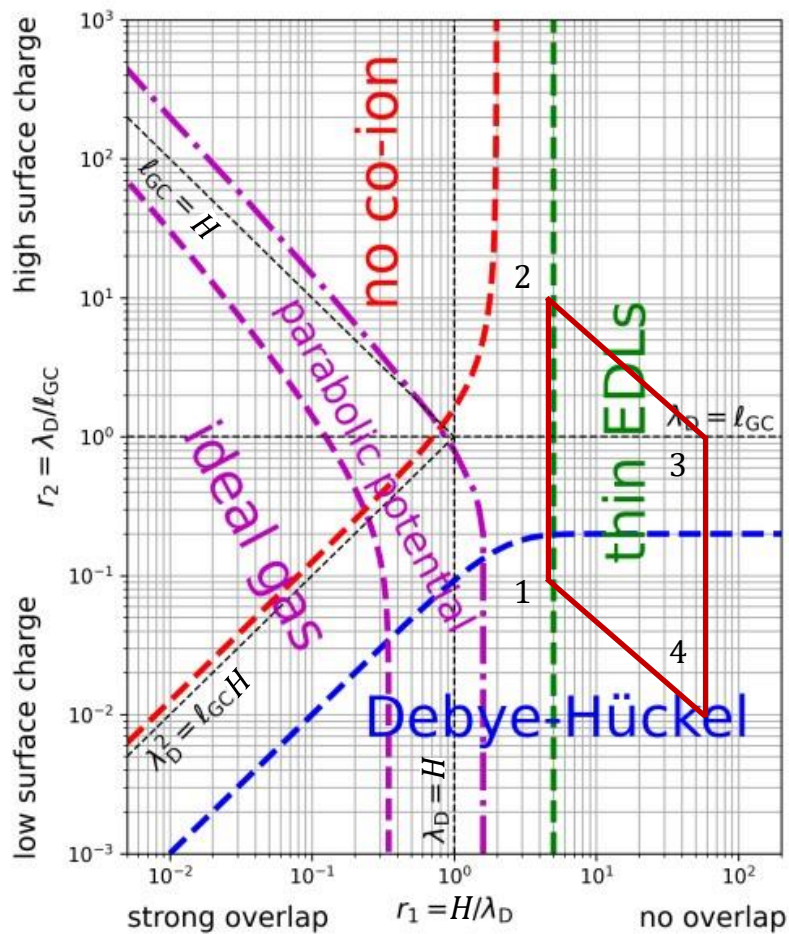


Figure 47 : Domaine d'expression du COx en fonction des domaines de validité des différentes solutions approchées de l'équation de Poisson-Boltzmann pour une solution électrolytique confinée entre deux parois planes. (Herrero and Joly, 2022b) (modifiée).

Le COx se trouve ainsi dans une configuration où il peut être dans la limite de Debye-Hückel pour les faibles densités surfaciques de charge, ou bien dans la limite de la double couche électrique mince pour les densités surfaciques de charge plus élevées. Pour des tailles de pore plus grandes, on reste dans les domaines de validité de solutions approchées. À l'inverse pour des plus petits pores, aucune solution approchée n'est valide et un modèle complètement couplé est alors indispensable.

| Simulation | Σ (charge.nm ⁻²) | n_0 (mol.L ⁻¹) |
|------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 1 | 0.01 | 0.01 |
| 2 | 1 | 0.01 |
| 3 | 1 | 1 |
| 4 | 0.01 | 1 |

Tableau 5 : Paramètres correspondants aux quatre simulations représentatives du comportement du COx.

5.4.2. Application à un pore droit isolé

J'ai simulé les jeux de paramètres correspondants aux quatre coins du quadrilatère rouge Figure 47. Les valeurs numériques de ces 4 cas tests sont rassemblées dans le Tableau 5. Les deux simulations ayant un comportement assimilable à l'approximation de Debye-Hückel (basse valeur de densité surfacique de charge Σ) conduisent à des résultats identiques et ne dépendent pas de la concentration en charge. À l'inverse, les deux simulations ayant un comportement assimilable à l'approximation de double couche électrique fine (haute valeur de densité surfacique de charge Σ) ont un comportement significativement différent. Afin de faciliter la comparaison, les champs de vitesse, de densité de charge et de potentiel électrique présentés sur les figures ci-dessous sont normalisés par rapport à leurs valeurs maximales respectives. Ainsi on remarque des grandes différences entre les champs selon qu'ils soient en présence de parois fortement chargées ou faiblement chargées, et selon qu'ils soient avec une forte concentration de sel ou une faible concentration de sel.

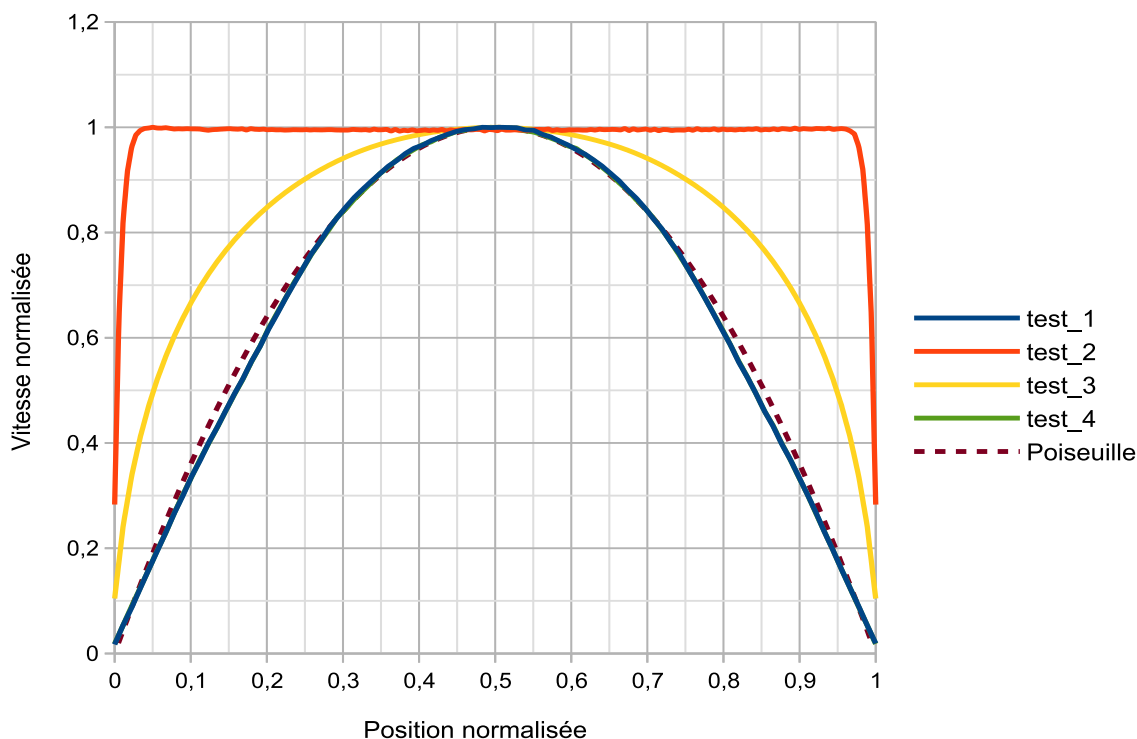


Figure 48 : Comparaison des champs de vitesse pour un écoulement de Poiseuille, un écoulement électro-osmotique pour chacun des cas tests.

En effet, la vitesse engendrée par le couplage électrocinétique n'est dépendante que de la densité surfacique de charge pour les basses valeurs de densité surfacique. Plus la densité surfacique sera importante et plus la vitesse électro-osmotique engendrée sera élevée. Sur la Figure 48, on peut voir la comparaison des champs de vitesse issus des différentes simulations (comme expliqué précédemment, les cas tests 1 et 4 sont confondus) avec un écoulement de Poiseuille. Les parois faiblement chargées (cas tests 1 et 4) entraînent un écoulement ayant l'allure de l'écoulement de Poiseuille. Ainsi, c'est la condition de non-glissement qui prédomine dans ce cas précis. Quand les parois sont fortement chargées (cas tests 2 et 3), la vitesse proche des parois est augmentée par les effets électro-cinétiques et on tend vers un écoulement de type « plug flow ».

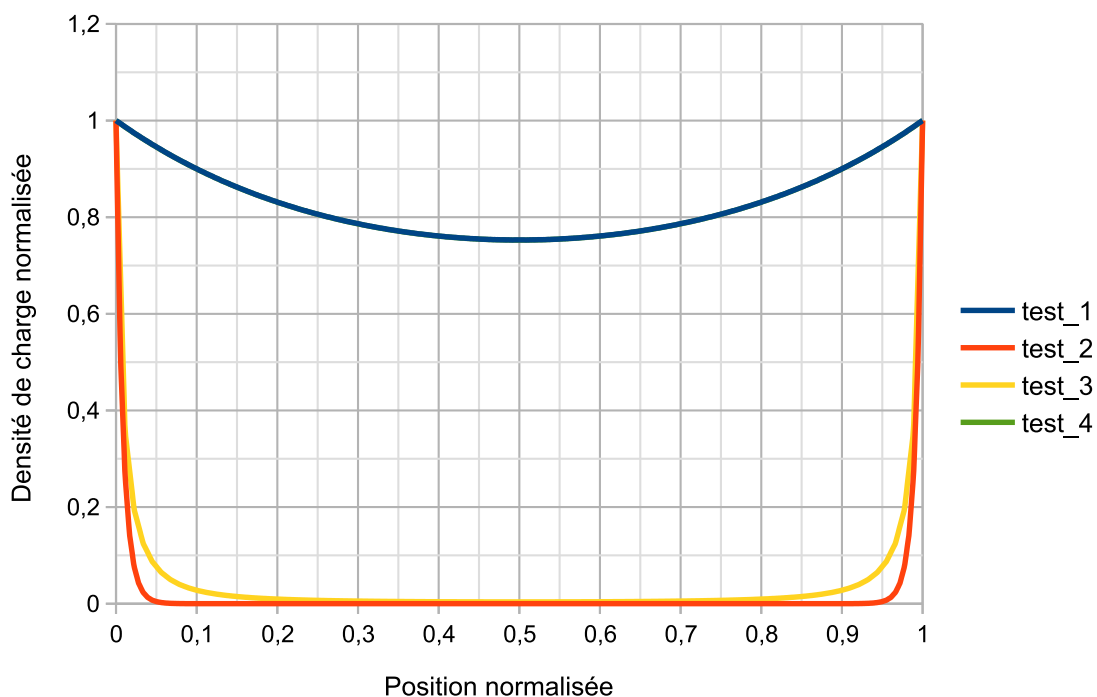


Figure 49 : Comparaison des champs de densité de charge nette ρ_e pour chacun des cas tests.

En l'absence de gradient de pression, le fluide est entraîné ici par le biais de la force volumique décrite équation (5.6). La valeur de cette force volumique est fortement dépendante de la densité de charge nette ρ_e . La Figure 49 montre la densité de charge pour les quatre cas étudiés. On remarque une distribution de charge inhomogène pour les quatre cas. Néanmoins, à forte densité surfacique de charge (cas tests 2 et 3), les ions sont fortement concentrés aux parois, ce qui est représentatif d'une double couche électrique mince. Dans ce cas, moins la concentration initiale en sel est importante, moins les charges aux parois seront écrantées. On a donc un fluide entraîné plus intensément aux parois, ce qui explique la tendance observée Figure 48. La tendance pour les densités surfaciques de charge plus basse

s'explique, à l'inverse, par une distribution de charge mieux répartie dans l'électrolyte (cas tests 1 et 4).

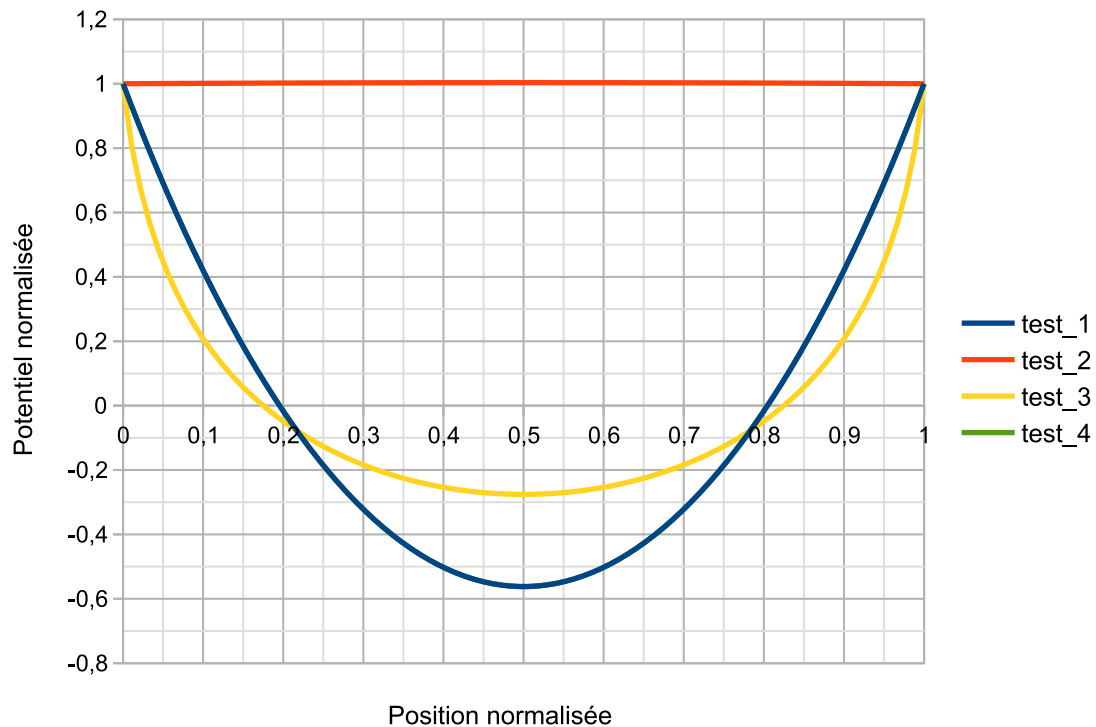


Figure 50 : Comparaison des champs de potentiel pour chacun des cas tests.

Enfin, le champ de potentiel induit dans le pore, selon que l'on soit fortement écranté ou pas, est présenté Figure 50. On remarque un champ quasi uniforme dans le cas à forte densité de charge très peu écranté (cas test 2). À l'inverse, le champ se rapproche d'une forme en cloche pour le cas fortement écranté (cas test 3) tandis qu'à faible densité surfacique de charge on retrouve une forme parabolique (cas tests 1 et 4).

5.4.3. Discussion sur l'impact du couplage électro-cinétique sur l'écoulement

A partir de nos simulations, on peut en déduire pour le COx la valeur de la perméabilité électro-osmotique K_{eo} présentée équation (2.38). On assimile ici en première approximation le milieu poreux à des capillaires rectilignes de diamètre 18 nm. Connaissant la perméabilité intrinsèque $k = K_D \mu / \rho g$ d'un capillaire ($\approx H^2/12$ avec H l'espacement interfoliaire), on peut en outre comparer l'impact relatif des forces motrices opérant au sein du stockage sur les flux d'eau dans l'argilite du COx. Ceci nécessite toutefois de connaître les valeurs attendues pour ces forces motrices dans les conditions de stockage : soit le gradient hydraulique ∇h pour l'écoulement de Darcy et le gradient de potentiel électrique $\nabla \phi$ pour l'écoulement électro-osmotique. On estime alors la vitesse égale à la somme des contributions de ces deux gradients tel que :

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_D + \mathbf{u}_{eo} = -K_D \nabla h - K_{eo} \nabla \phi \quad (5.51)$$

Le gradient hydraulique moyen est attendu aux alentours de 0.2 m/m (ANDRA, 2005a). Nous étudions donc une gamme de gradients hydrauliques se situant entre 0.01 et 1 m/m. En ce qui concerne le gradient de potentiel électrique, sa valeur est moins bien connue mais il est estimé à 1 V/m (Lemaire, 2004), nous le ferons donc varier sur une plage assez large entre 0.1 et 10 V/m. On remarque ainsi Figure 51 que pour cette taille de pore, les vitesses électro-osmotiques attendues sont systématiquement supérieures aux vitesses de Darcy.

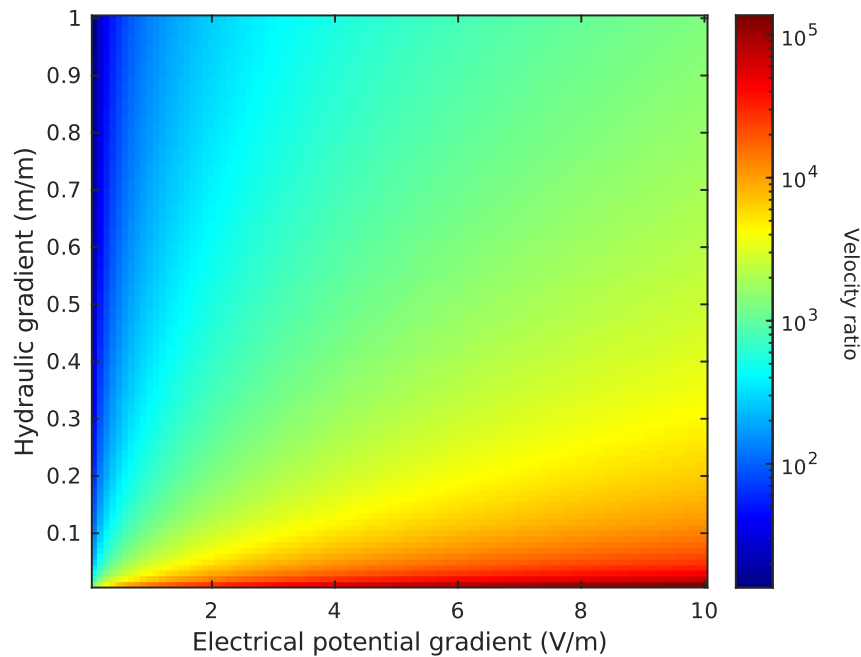


Figure 51 : Rapport des vitesses électro-osmotiques et hydrauliques attendues dans un canal droit de 18 nm de diamètre en fonction des gradients opérant dans l'argilite du COx.

Nous avons ensuite étudié l'évolution de ce couplage en fonction du diamètre de pore considéré. Nous avons calculé comme précédemment le coefficient de perméabilité électro-osmotique pour un capillaire droit en faisant varier son diamètre entre 9 et 50 nm. Ces simulations ont été effectuées avec $\Sigma = 0.1$ charge.nm⁻² et une concentration initiale en co-ions $n_{0-} = 0.1$ mol.L⁻¹. A titre de comparaison, l'évolution des conductivités hydrauliques est aussi illustrée sur la Figure 52. De manière contre-intuitive, on observe une diminution de la perméabilité électro-osmotique avec la taille de pore (ce qui est cohérent avec la littérature (Lemaire, 2004), figure 3.08 et 3.10). Au-delà de 50 nm, ce coefficient tend vers un comportement asymptotique et atteint un palier. La conductivité hydraulique augmente elle aussi avec le diamètre de pore mais de manière quadratique. Il devient ainsi rapidement prépondérant pour des tailles de pore au-delà de 100 nm. Autrement dit, plus la taille de pore est faible, plus la perméabilité électro-osmotiques est relativement importante par rapport à la

perméabilité hydraulique. C'est pourquoi dans les milieux de perméabilité supérieure à 10^{-9} m/s, la contribution des écoulements électro-osmotiques est généralement négligée (Bolt, 1979). Alors que dans les milieux de faible perméabilité tels que l'argilite, des flux couplés peuvent exister et l'impact des effets électro-cinétiques peut être pris en compte via une perméabilité apparente (Revil and Pessel, 2002).

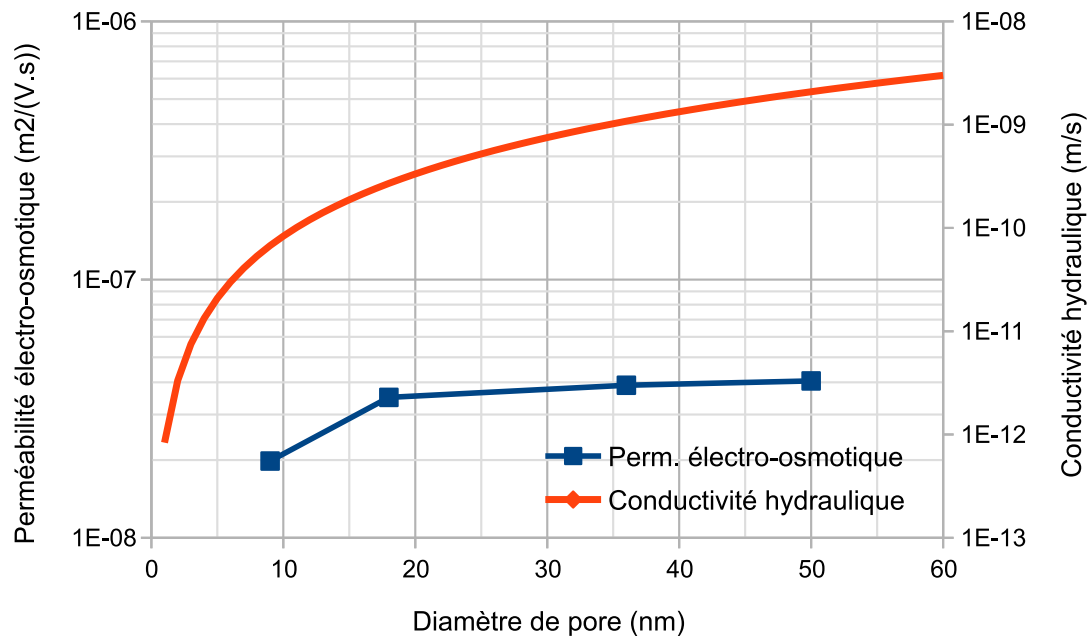


Figure 52 : Perméabilité électro-osmotique en fonction du diamètre de pore.

5.4.4. Écoulement en géométrie complexe

Nous avons jusqu'à maintenant étudié le couplage EC en géométrie simplifiée. Dans cette section, nous allons étudier l'impact d'une géométrie plus complexe sur l'écoulement électro-osmotique. Pour cela, nous mettons en place la géométrie présentée Figure 53. Celle-ci a été conçue de façon à étudier les redistributions de flux sur un système périodique ayant des pores de taille différentes sous l'effet du couplage électrocinétique, tout en maximisant la performance numérique (limitation des temps de calcul et de l'espace mémoire). Afin d'exacerber l'impact du couplage EC, l'arrangement des feuillets argileux et des macropores a supposé être préférentiellement aligné selon la direction du gradient hydraulique. Bien que cette géométrie ne représente pas le COx en termes de porosité, le solide a été inséré sous forme de plaquette et de la rugosité a été ajoutée pour représenter la complexité d'un milieu réel. On ne cherche pas ici à évaluer les propriétés effectives mais uniquement la redistribution du champ de vitesse sous l'effet des couplages électro-cinétiques. Les tailles de pore sont représentatives de la distribution de tailles de pore du COx. La paramétrisation est la même que dans la section précédente : $\Sigma = 0.1$ charge.nm⁻² et une concentration en co-ions $n_{0-} =$

0.1 mol.L⁻¹. On rappelle aussi $\epsilon_r \epsilon_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ C}^2 \cdot \text{Jm}^{-1}$ et $T = 273 \text{ K}$. Le modèle est composé de 200x400 cellules de $1.25 \times 10^{-10} \text{ m}$. Toutes les faces sont périodiques.

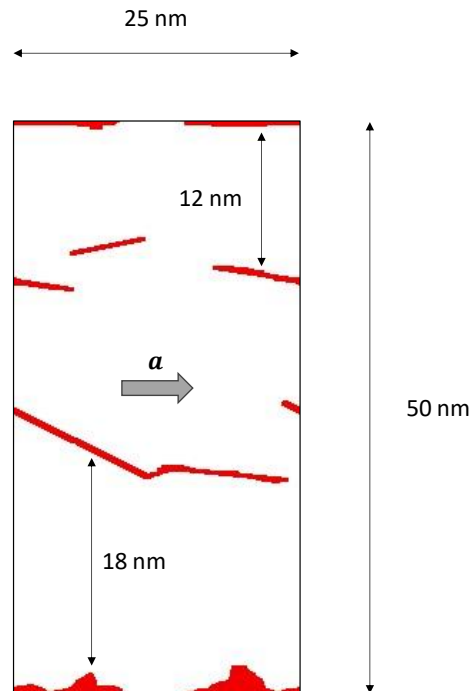


Figure 53 : Géométrie complexe avec en rouge la phase solide et en blanc la phase fluide.

Comme on peut le voir Figure 54, la différence de taille de pore va engendrer des différences de potentiel entre les pores et par conséquent engendrer des flux d'ions. En effet, plus le pore est large, plus le potentiel se rapproche de zéro. Ainsi, un grand pore a un potentiel plus bas qu'un petit pore.

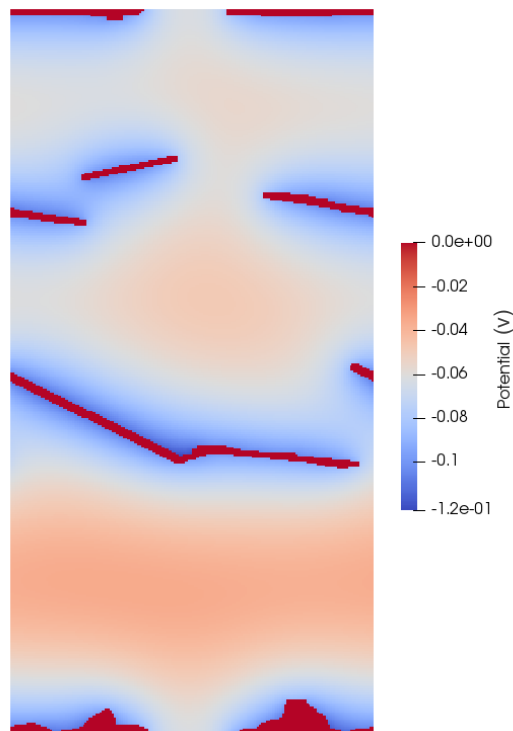


Figure 54 : Champ de potentiel électrostatique.

La Figure 55 montre la différence d'écoulement entre un cas sans couplage EC avec seulement un gradient de pression équivalent (appliqué par une force volumique) à gauche et un gradient de pression superposé à un gradient de potentiel électrique à droite. On prend respectivement les valeurs de 1m/m et 1 V/m. Dans le premier cas, on retrouve un écoulement classique, quasi horizontal, où la majeure partie du flux se concentre dans le pore le plus large. Dans le second cas, les différences de potentiel entre les pores prennent le pas sur les gradients qui opèrent dans le domaine, pour parfois s'opposer au flux global horizontal, avec en résultante un écoulement majoritairement vertical. L'écoulement est complexe puisque qu'il se crée des recirculations en fonction de l'agencement de la géométrie, mais le flux global, lui, reste toujours vertical.

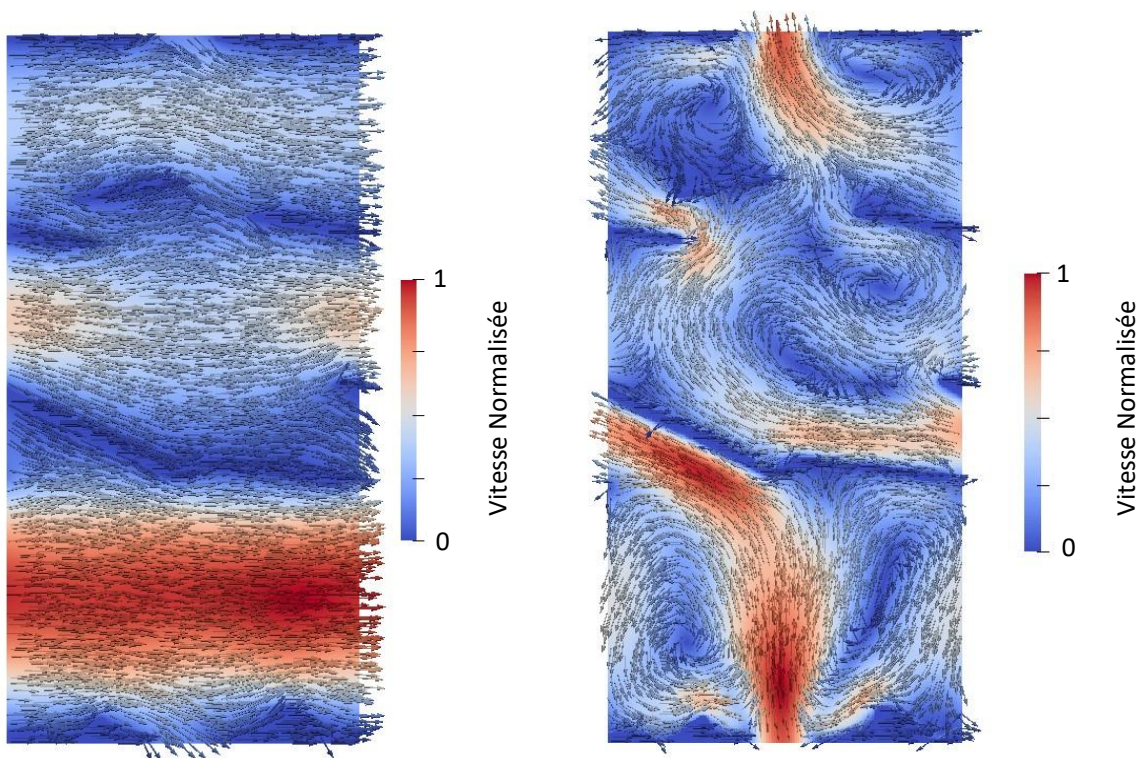


Figure 55 : Champs de vitesse pour le cas sans couplage EC à gauche et avec couplage EC à droite.

5.5. Conclusion

La méthode LBM a été utilisée pour résoudre numériquement un modèle, le modèle Poisson-Nernst-Planck, capable de simuler les écoulements électro-osmotiques. La résolution de chacune des équations de ce modèle a été validée par le biais d'un cas test individuel, permettant de faire des vérifications de manière indépendante. Les conditions d'un écoulement électro-osmotique ont été mises en place dans le cadre de la vérification du modèle électrocinétique couplée. Deux cas ont été testés : sans et avec co-ion. Pour tous les cas tests cités, nous disposons d'une solution analytique, bien qu'approchée avec co-ion (Debye-Hückel).

La méthode a été testée dans un canal droit, sur un jeu de paramètres caractéristique du COx. À l'heure actuelle, certains paramètres du COx sont encore mal connus, du fait des difficultés liées à leurs caractérisations. Par conséquent, la densité surfacique de charge aux parois ainsi que les propriétés chimiques de l'électrolyte sont étudiées pour des valeurs extrêmes, hautes et basses. Notre étude aura permis de mettre en évidence l'indépendance des résultats à la concentration ionique du solvant à basse densité surfacique de charges. Cette dernière est plus critique puisque le comportement change plus radicalement : une forte densité de charge surfacique réduit drastiquement la taille de la double couche électrique et influence l'allure du champ de vitesse dans le canal.

Nous avons mis en place des simulations dans des géométries plus complexes qui ont montré une redistribution des flux importante. En effet, nous avons imposé un gradient de pression et de potentiel horizontal, néanmoins, de par les effets électrocinétiques, le flux se retrouve dans le sens vertical, d'un pore vers l'autre. Globalement, la complexité de la géométrie induit des recirculations qui s'opposent au moins partiellement au flux horizontal. (Obliger, 2014) avait pu montrer avec l'approche PNM que l'hétérogénéité du milieu en plus du couplages EC engendrait des flux de rectification qui s'opposent à l'écoulement global. Aussi, les temps de calcul nous confortent dans la capacité du code à simuler des tailles de domaine plus conséquente.

Conclusion générale

La présente thèse s'est engagée dans le développement d'outils de modélisation aux échelles mésoscopiques pour étudier les couplages physiques cruciaux dans le contexte du projet de stockage de déchets radioactifs Cigéo. En se concentrant sur les mécanismes d'écoulement et de transport de gaz, avec une attention particulière portée aux couplages hydromécaniques, électro-cinétiques et hydrochimiques, mes recherches ont visé à apporter des éclaircissements indispensables pour mieux comprendre les processus impliqués dans la propagation des radioéléments dans l'environnement. De manière plus fondamentale, ces travaux amèneront une meilleure compréhension des processus physiques en jeu dans les milieux nanoporeux. Trois modèles numériques distincts ont été développés, chacun se concentrant sur un couplage physique spécifique. L'utilisation des méthodes numériques Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) et Lattice Boltzmann (LBM) a permis de modéliser avec précision les interactions complexes entre les différents phénomènes physiques étudiés. Bien que cette étude ait adopté des géométries 2D simplifiées pour limiter les temps de calcul, elle a réussi à fournir des résultats précieux à une échelle difficilement accessible pour les expérimentateurs. Nous avons ainsi fait le choix de cibler des zones critiques de quelques pores (goulet d'étranglement, mésopores mal connectés) représentatives des comportements les plus remarquables attendus à ces échelles. Cette échelle intermédiaire permet de faire le pont entre l'échelle nanoscopique accessible uniquement par les méthodes de dynamique moléculaire et les modèles macroscopiques ou de réseaux de pore qui ne permettent pas de décrire assez finement les couplages physiques compte tenu de la disparité des longueurs caractéristiques. Les simulations réalisées ont non seulement permis la prédiction et la caractérisation des propriétés du matériau argileux COx, mais elles ont également ouvert la voie à la construction d'échantillons numériques à l'échelle des pores, reproduisant fidèlement les comportements observés.

Un modèle d'évaporation a été utilisé pour prédire la dynamique du gaz à l'échelle des pores dans les roches nanoporeuses, un aspect souvent négligé dans les modèles de drainage du gaz. En utilisant la méthode SPH, j'ai pu capturer avec précision les mécanismes clés tels que le transport de masse de la vapeur, les forces capillaires et l'effet Kelvin. La capacité de ce modèle à simuler les phénomènes d'évaporation-condensation a été démontrée en validant les résultats à l'aide de solutions analytiques. Les simulations ont révélé l'impact significatif de l'effet Kelvin sur la distribution du gaz et la dynamique de séchage, notamment en influençant la formation de chemins préférentiels pour le gaz et en modifiant le temps de percée. De plus, le phénomène de condensation à proximité du front de séchage a été observé, il peut ralentir ou bloquer l'invasion du gaz dans les pores les plus petits, voire les resaturer à nouveau en eau. En couplant l'évaporation au flux de drainage, j'ai enfin évalué l'interaction de ces mécanismes, mettant en lumière leur contribution à la dynamique de

migration du gaz. J'ai souligné l'importance cruciale que l'effet Kelvin a dans la formation de canaux de percolation de gaz, en particulier dans des conditions de forte humidité, ce qui vient enrichir la littérature existante sur le sujet.

Mon second objectif était de mettre en évidence la capacité de la méthode SPH à modéliser le phénomène d'hydrofracturation. J'ai débuté par une série de tests portant sur le comportement élastique. Après validation indépendante de ce comportement, je l'ai validé avec un couplage HM. Ensuite, je me suis penché sur la validation du comportement élasto-endommageable. Bien que la simulation de l'hydrofracturation soit rendue très difficile du fait de la disparité de temps caractéristiques provenant de la prise en compte simultanée de comportements physiques très différents (viscosité du fluide, élasticité du solide) il m'a été possible de démontrer la capacité de la méthode à générer une fracture ainsi que la propagation des fractures par écoulement fluide. J'ai notamment réussi à valider la pression d'initiation de la fracturation. Mes travaux sur les couplages HM via la méthode SPH permettront de procéder à des validations quantitatives sur des temps longs en simulant des échantillons de tailles plus importantes, ce que je n'ai pu faire faute de temps.

Le dernier objectif de cette thèse était de mettre en place un modèle couplé Navier-Stokes/Poisson/Nernst-Planck à l'aide de la méthode LBM, permettant l'étude du couplage électrocinétique. Chaque équation de ce modèle a été validée à travers des cas tests individuels, assurant ainsi son bon fonctionnement de manière indépendante. Les conditions d'écoulement électro-osmotique ont été établies pour vérifier le modèle électrocinétique couplé, avec deux cas testés : un sans co-ion et un avec co-ion, des solutions analytiques étant disponibles pour tous ces cas tests. Pour évaluer la méthode, les simulations ont été effectuées dans un canal droit, en utilisant les valeurs caractéristiques des paramètres du COx. Une certaine incertitude réside néanmoins pour quelques valeurs, certains paramètres du COx restant encore mal connus en raison des difficultés associées à leur caractérisation. Ainsi, la densité surfacique de charge aux parois et les propriétés chimiques de l'électrolyte ont été étudiées pour des valeurs extrêmes, tant élevées que basses. La densité surfacique de charge est critique car elle influe de manière importante sur le comportement : une densité de charge surfacique élevée réduit considérablement la taille de la double couche électrique et modifie le champ de vitesse dans le canal. Des premières simulations sur des géométries plus complexes ont finalement été effectuées, illustrant l'importance du couplage électrocinétique sur la redistribution des flux à ces échelles. Le modèle s'avère donc parfaitement adapté pour des études approfondies sur le comportement du COx.

Si l'élaboration de ces modèles numériques et les premiers résultats obtenus sont particulièrement prometteurs, ceux-ci restent encore perfectibles. Une première piste

d'amélioration de modèles se trouve du côté de l'implémentation des méthodes numériques et de leur optimisation. En ce qui concerne la méthode LBM, la parallélisation représente une optimisation simple à mettre en place pour un gain en temps de calcul non-négligeable. Elle a déjà été introduite dans les versions précédentes de ce code appliquées aux écoulements multiphasiques. Une évaluation de l'impact du couplage complet permettrait d'envisager ou non un couplage partiel, c'est à dire supprimer l'impact du champ de vitesse sur le champ de concentration (découpler Navier-Stokes et Nernst-Planck) par exemple. Du côté de la méthode SPH, l'amélioration de l'algorithme d'évaporation permettrait d'optimiser les temps de calcul et travailler sur des réseaux plus importants. Travailler avec une longueur de support compact variable pourrait aussi être utile pour la résolution de problèmes mécaniques tels que l'hydrofracturation. Concernant les conditions limites, un effort pourrait être mis en place sur la capacité du code à pouvoir être adapté plus ou moins facilement en vue de fonctionner dans différents cas et sur l'implémentation de conditions limites telles que les conditions de symétrie qui permettraient de réduire la taille de la zone d'étude.

Combiner les briques de code existantes sera aussi intéressant pour de futures recherches. Associer les écoulements diphasiques avec la prise en compte des couplages EC permettrait d'étudier les conditions insaturées dans les argiles, très peu étudiées jusqu'ici bien que les travaux récents menés dans le cadre du projet NEEDS Darius sur la diffusion multi-échelle des ions pour ces milieux partiellement saturés aient apporté des premiers éléments de réponse (J. Wang et al., 2022). Pour cela, des flux d'ions (pour l'équation de Nernst-Planck) et un champ électrique (pour l'équation de Poisson) nuls à l'interface liquide/gaz pourraient être considérés en première approximation. La combinaison du couplage HM avec d'autres briques offre aussi de belles perspectives. Il faudra néanmoins résoudre les problèmes de convergence auxquels nous avons fait face et valider le modèle d'endommagement, des travaux sont en cours sur cet aspect (thèse IRSN de K. Ganeshalingam, 2022-2025). Coupler la mécanique et notre algorithme de séchage pourrait aussi permettre de modéliser le phénomène de dessiccation, soit le retrait au séchage, ainsi que le gonflement. Cela pourrait notamment permettre d'étudier le comportement des argiles qui doivent être utilisées comme bouchons pour les alvéoles dans le projet Cigéo. La combinaison de la mécanique et des écoulements diphasiques pourrait enfin permettre l'étude de la création de chemins préférentiels par dilatation après de la fermeture du site de stockage et de comparer la contribution de ce mécanisme à celui du séchage sur le processus de migration des gaz de corrosion.

De nombreuses améliorations de nos modèles physiques peuvent être imaginées en vue d'enrichir la physique. À l'échelle à laquelle nous travaillons, les films d'eau aux parois ont été identifiés comme ayant un impact non négligeable sur la dynamique de séchage, ainsi que

sur la taille effective des pores. Ils pourraient aussi être combinés aux pressions de disjonction pour intégrer l'effet des forces intermoléculaires au niveau du film et leur impact sur la variabilité de la mouillabilité (Kuchin and Starov, 2015). Cela nécessiterait toutefois un raffinement important du maillage afin de les capturer. Une approche basée sur les modèles de lubrification (Norouzisadeh et al., 2024) pourrait être une alternative. La prise en compte des phénomènes de glissement aux parois dans la phase gazeuse peut aussi avoir un impact significatif, à la fois sur les phénomènes capillaires et diffusifs. À terme, la prise en compte d'autres phénomènes comme la thermo-osmose pourrait aussi être intéressante dans le cadre du stockage de déchets radioactifs (Gonçalvès et al., 2012). Cette physique plus complexe permettrait de mieux rendre compte des couplages en jeu et éventuellement de réussir à capturer certains des phénomènes observés expérimentalement dans des nanofentes telle que la formation de bulles de gaz durant le phénomène d'invasion ou de séchage (Duan et al., 2012). Une telle validation passerait aussi par une confrontation des résultats prédits par nos modèles avec ceux de la dynamique moléculaire afin de s'assurer de la validité de nos modèles issus de la mécanique des milieux continus. Une tentative en ce sens a été initiée au sein dans le cadre du projet NEEDS MECHE (voir (Johansson et al., 2023) sur la modélisation des écoulements de bulle au niveau des nanoconstrictions)

Enfin, l'ambition ultime de ces travaux est le changement d'échelle. Le projet NEEDS MECHE comprend un volet d'acquisition d'image du CO_x, que ce soit en 2D ou en 3D. Ces images pourraient servir pour de futures simulations. Néanmoins, et principalement pour les simulations en SPH, il paraît compliqué d'atteindre un volume élémentaire représentatif du CO_x avec les conditions de calcul actuelles, en termes de mémoire disponible et de temps de calcul. Hormis la parallélisation multi-GPU (avec du matériel toujours plus puissant et disponible en termes de mémoire), deux voies pour le changement d'échelle peuvent toutefois être envisagées. D'une part, nos simulations pourraient permettre d'établir des lois d'état à l'échelle d'un capillaire et ainsi nourrir des simulations en PNM pour atteindre les volumes désirés. Une alternative, plus complexe, serait d'envisager des modèles hybrides ou multi-échelle. Dans le cas du drainage par exemple, il n'est pas nécessaire d'avoir une description fine de la physique partout mais uniquement au niveau du front. En fonction des objectifs, un modèle macroscopique classique ou PNM peut être suffisant loin du front. Nous pourrions ainsi combiner ces deux approches afin d'atteindre des domaines de calcul plus importants. Une comparaison serait alors possible avec les modèles macroscopiques et les expériences développés dans le cadre du projet EURAD –GAS. C'est aussi l'un des objectifs du WP HERMES du projet EURAD-2 à venir (2025-2028).

Bibliographie

- Adachi, J., Siebrits, E., Peirce, A., Desroches, J., 2007. Computer simulation of hydraulic fractures. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 44, 739–757. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2006.11.006>
- Ambrosio, L., Tortorelli, V.M., 1992. ON THE APPROXIMATION OF FREE DISCONTINUITY PROBLEMS.
- Ambrosio, L., Tortorelli, V.M., 1990. Approximation of functional depending on jumps by elliptic functional via t-convergence. *Communications on Pure and Applied Mathematics* 43, 999–1036. <https://doi.org/10.1002/cpa.3160430805>
- Amini, Y., Emdad, H., Farid, M., 2011. A new model to solve fluid–hypo-elastic solid interaction using the smoothed particle hydrodynamics (SPH) method. *European Journal of Mechanics - B/Fluids* 30, 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.euromechflu.2010.09.010>
- ANDRA, 2023. Inventaire national des matières et déchets radiocatifs.
- ANDRA, 2016. Dossier d'option de sûreté - Partie exploitation.
- ANDRA, 2005a. Évaluation phénoménologique du stockage géologique (Dossier 2005), Tech. Rep. Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs.
- ANDRA, 2005b. Synthèse : Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse (Dossier 2005), Tech. Rep. Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs.
- Barnett, R., Municchi, F., King, J., Icardi, M., 2023. Electrochemical transport modelling and open-source simulation of pore-scale solid–liquid systems. *Engineering with Computers* 39, 4129–4152. <https://doi.org/10.1007/s00366-023-01828-5>
- Bauer-Plaindoux, C., Tessier, D., Ghoreychi, M., 1998. Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées: Importance de la relation calcite-argile. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 326, 231–237. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(97\)86812-7](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(97)86812-7)
- Belytschko, T., Black, T., 1999. Elastic crack growth in finite elements with minimal remeshing. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 45, 601–620. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0207\(19990620\)45:5<601::AID-NME598>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0207(19990620)45:5<601::AID-NME598>3.0.CO;2-S)
- Biot, M.A., 1955. Theory of Elasticity and Consolidation for a Porous Anisotropic Solid. *Journal of Applied Physics* 26, 182–185. <https://doi.org/10.1063/1.1721956>
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2002. *Transport phenomena*, 2nd, Wiley international ed ed. J. Wiley, New York.
- Bishop A., W., 1959. The principal of effective stress. *Teknisk Ukeblad* 39, 859–863.
- Bolt, G.H., 1979. *Soil Chemistry, B. Physico-chemical models.*
- Boğan, A., Rotenberg, B., Marry, V., Turq, P., Noetinger, B., 2011. Hydrodynamics in Clay Nanopores. *J. Phys. Chem. C* 115, 16109–16115. <https://doi.org/10.1021/jp204772c>
- Boulin, P.F., 2008. Expérimentation et Modélisation du Transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs (phdthesis). Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG.
- Bourdin, B., Chukwudozie, C., Yoshioka, K., 2012. A Variational Approach to the Numerical Simulation of Hydraulic Fracturing. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/159154-MS>
- Capuani, F., Pagonabarraga, I., Frenkel, D., 2004. Discrete solution of the electrokinetic equations. *The Journal of Chemical Physics* 121, 973–986. <https://doi.org/10.1063/1.1760739>
- Cariou, S., 2010. Couplage hydro-mécanique et transfert dans l'argilite de Meuse/Haute-Marne: approches expérimentale et multi-échelle (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.
- Carrier, B., Granet, S., 2012. Numerical modeling of hydraulic fracture problem in permeable medium using cohesive zone model. *Engineering Fracture Mechanics* 79, 312–328. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.11.012>
- Catalano, E., Chareyre, B., Barthélémy, E., 2014. Pore-scale modeling of fluid-particles interaction and emerging poromechanical effects. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 38, 51–71. <https://doi.org/10.1002/nag.2198>

- Chai, Z., Shi, B., 2007. Simulation of electro-osmotic flow in microchannel with lattice Boltzmann method. *Physics Letters A* 364, 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2006.12.006>
- Chauvet, F., Geoffroy, S., Hamoumi, A., Prat, M., Joseph, P., 2012. Roles of gas in capillary filling of nanoslits. *Soft Matter* 8, 10738–10749. <https://doi.org/10.1039/C2SM25982F>
- Chen, S., Doolen, G.D., 1998. Lattice Boltzmann Method for Fluid Flows. *Annual Review of Fluid Mechanics* 30, 329–364. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.30.1.329>
- Coarita Tintaya, E.-D., 2020. Modélisation du comportement élastoplastique anisotrope et endommageable des argilites : application au stockage des déchets radioactifs (These de doctorat). Université de Lorraine.
- Corman, G., Vu, M.-N., Collin, F., 2022. Numerical investigation of the couplings between strain localisation processes and gas migrations in clay materials. *International Journal of Solids and Structures* 256, 111974. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2022.111974>
- Cruse, T.A., 1988. *Boundary Element Analysis in Computational Fracture Mechanics, Mechanics: Computational Mechanics*. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1385-1>
- Cundall, P.A., Strack, O.D.L., 1979. A discrete numerical model for granular assemblies. *Géotechnique* 29, 47–65. <https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>
- Cuss, R., Harrington, J., Giot, R., Auvray, C., 2014. Experimental observations of mechanical dilation at the onset of gas flow in Callovo-Oxfordian claystone. *Geological Society, London, Special Publications* 400, 507–519. <https://doi.org/10.1144/SP400.26>
- Daïan, J.-F., 2014. Fluids in Equilibrium in the Pore Space: Capillary Behavior, in: *Equilibrium and Transfer in Porous Media 1: Equilibrium States*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–19. <https://doi.org/10.1002/9781118908884.ch1>
- Daïan, J.-F., 2013. *Equilibre et transferts en milieux poreux*.
- Denda, M., Dong, Y.F., 1997. Complex variable approach to the BEM for multiple crack problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 141, 247–264. [https://doi.org/10.1016/S0045-7825\(96\)01120-6](https://doi.org/10.1016/S0045-7825(96)01120-6)
- Deptulski, R.C., 2021. *Modelling damage and dilatant two-phase flow at pore scale using Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) method (phdthesis)*. Sorbonne Université.
- Deptulski, R.C., Amrofel, N., Dymitrowska, M., Kondo, D., Golfier, F., Tinetti, A.-J., Obliger, A., n.d. Modeling dilatant multiphase-flow coupled to damage and fracture using Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) method.
- Di Donna, A., Charrier, P., Dijkstra, J., Andò, E., Bésuelle, P., 2022. The contribution of swelling to self-sealing of claystone studied through x-ray tomography. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 127, 103191. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2022.103191>
- Dong, W., 2023. Nanoscale thermodynamics needs the concept of a disjoining chemical potential. *Nat Commun* 14, 1824. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36970-7>
- Douillet-Grellier, T., Jones, B.D., Pramanik, R., Pan, K., Albaiz, A., Williams, J.R., 2016. Mixed-mode fracture modeling with smoothed particle hydrodynamics. *Computers and Geotechnics* 79, 73–85. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2016.06.002>
- Duan, C., Karnik, R., Lu, M.-C., Majumdar, A., 2012. Evaporation-induced cavitation in nanofluidic channels. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 3688–3693. <https://doi.org/10.1073/pnas.1014075109>
- Duriez, J., Scholtès, L., Donzé, F.-V., 2016. Micromechanics of wing crack propagation for different flaw properties. *Engineering Fracture Mechanics* 153, 378–398. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2015.12.034>
- Dyka, C.T., Ingel, R.P., 1995. An approach for tension instability in smoothed particle hydrodynamics (SPH). *Computers & Structures* 57, 573–580. [https://doi.org/10.1016/0045-7949\(95\)00059-P](https://doi.org/10.1016/0045-7949(95)00059-P)
- Eijkel, J.C.T., Dan, B., Reemeijer, H.W., Hermes, D.C., Bomer, J.G., van den Berg, A., 2005. Strongly Accelerated and Humidity-Independent Drying of Nanochannels Induced by Sharp Corners. *Phys. Rev. Lett.* 95, 256107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.256107>

- Faivre, M., Martin, A., Massin, P., Giot, R., Golfier, F., 2023. On the use of a mass lumping technique compatible with a fully-coupled hydromechanical model for the case of strong discontinuities with the extended finite element method. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 124, 5405–5445. <https://doi.org/10.1002/nme.7351>
- Faivre, M., Paul, B., Golfier, F., Giot, R., Massin, P., Colombo, D., 2016. 2D coupled HM-XFEM modeling with cohesive zone model and applications to fluid-driven fracture network. *Engineering Fracture Mechanics* 159, 115–143. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2016.03.029>
- Fedelinski, P., Aliabadi, M.H., Rooke, D.P., 1995. A single-region time domain BEM for dynamic crack problems. *International Journal of Solids and Structures* 32, 3555–3571. [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(95\)00015-3](https://doi.org/10.1016/0020-7683(95)00015-3)
- Francfort, G.A., Marigo, J.-J., 1998. Revisiting brittle fracture as an energy minimization problem. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46, 1319–1342. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(98\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(98)00034-9)
- Gaucher, E.C., Tournassat, C., Pearson, F.J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C., Altmann, S., 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6470–6487. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.021>
- Geertsma, J., de Klerk, F., 1969. Rapid method of predicting width and extent of hydraulically induced fractures. *J. Pet. Technol.; (United States)* 21. <https://doi.org/10.2118/2458-PA>
- Gonçalvès, J., de Marsily, G., Tremosa, J., 2012. Importance of thermo-osmosis for fluid flow and transport in clay formations hosting a nuclear waste repository. *Earth and Planetary Science Letters* 339–340, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.03.032>
- Gonzalez-Blanco, L., Romero, E., Levasseur, S., 2023. Self-Sealing of Boom Clay After Gas Transport. *Rock Mech Rock Eng.* <https://doi.org/10.1007/s00603-023-03529-3>
- Gonzalez-Blanco, L., Romero, E., Marschall, P., Levasseur, S., 2022. Hydro-mechanical Response to Gas Transfer of Deep Argillaceous Host Rocks for Radioactive Waste Disposal. *Rock Mech Rock Eng* 55, 1159–1177. <https://doi.org/10.1007/s00603-021-02717-3>
- Graham, C.C., Harrington, J.F., 2024. Stress field disruption allows gas-driven microdeformation in bentonite to be quantified. *Sci Rep* 14, 788. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41238-7>
- Graham, C.C., Harrington, J.F., Cuss, R.J., Sellin, P., 2012. Gas migration experiments in bentonite: implications for numerical modelling. *Mineralogical Magazine* 76, 3279–3292. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.8.41>
- Griffith, A.A., 1921. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 221, 163–198.
- Guan, Y.(关逸飞), Yang, T.(杨天航), Wu, J.(吴健), 2021. Mixing and transport enhancement in microchannels by electrokinetic flows with charged surface heterogeneity. *Physics of Fluids* 33, 042006. <https://doi.org/10.1063/5.0047181>
- Guillon, T., 2011. Comportement hydromécanique des argilites du Callovo-Oxfordien lors de cycles de désaturation-resaturation (These de doctorat). Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Guo, Z., Shu, C., 2013. Lattice Boltzmann method and its applications in engineering, *Advances in computational fluid dynamics*. World Scientific, Singapore. <https://doi.org/9814508292>
- Guo, Z., Zhao, T.S., Shi, Y., 2005. A lattice Boltzmann algorithm for electro-osmotic flows in microfluidic devices. *J Chem Phys* 122, 144907. <https://doi.org/10.1063/1.1874813>
- Harrington, J.F., Cuss, R.J., Talandier, J., 2017a. Gas transport properties through intact and fractured Callovo-Oxfordian mudstones. *Geological Society, London, Special Publications* 454, 131–154. <https://doi.org/10.1144/SP454.7>
- Harrington, J.F., Graham, C.C., Cuss, R.J., Norris, S., 2019. Gas Network Development in Compact Bentonite: Key Controls on the Stability of Flow Pathways. *Geofluids* 2019, e3815095. <https://doi.org/10.1155/2019/3815095>

- Harrington, J.F., Graham, C.C., Cuss, R.J., Norris, S., 2017b. Gas network development in a precompacted bentonite experiment: Evidence of generation and evolution. *Applied Clay Science* 147, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.005>
- Harrington, J.F., Horseman, S.T., 2003. Gas migration in KBS-3 buffer bentonite Sensitivity of test parameters to experimental boundary conditions (No. 1404– 0344). Sweden.
- Harrington, J.F., Horseman, S.T., 1999. Gas transport properties of clays and mudrocks. Geological Society, London, Special Publications 158, 107–124. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1999.158.01.09>
- Herrero, C., Joly, L., 2022a. Poisson-Boltzmann formulary: Second edition. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2105.00720>
- Herrero, C., Joly, L., 2022b. Poisson-Boltzmann formulary: Second edition. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2105.00720>
- Horseman, S.T., Harrington, J., 1994. Migration of repository gases in an overconsolidated clay. United Kingdom.
- Horseman, S.T., Harrington, J.F., Sellin, P., 1999. Gas migration in clay barriers. *Engineering Geology* 54, 139–149. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(99\)00069-1](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(99)00069-1)
- Inamuro, T., Ogata, T., Tajima, S., Konishi, N., 2004. A lattice Boltzmann method for incompressible two-phase flows with large density differences. *Journal of Computational Physics* 198, 628–644. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2004.01.019>
- Israelachvili, J.N., 2011. Intermolecular and Surface Forces, in: *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*. Academic Press, Boston, p. iii. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391927-4.10024-6>
- Jacops, Volckaert, Maes, Charlier, Collin, Gerard, Lévassieur, de la Vaissière, Talandier, Granet, Navarro, Villar, Romero, Martin, Zandarin, Olivella, Alonso, Marschall, Harrington, Cuss, Noy, Woods, 2014. WP5 Final Report: Experiments and modelling of gas migration processes in undisturbed rocks. European Commission, Euratom 7th Framework Programme. FORGE Report D5.15, D5.18 and D5.19-VER.1.0.
- Jiao, K., Han, D., Li, J., Bai, B., Gong, L., Yu, B., 2021. A novel LBM-DEM based pore-scale thermal-hydro-mechanical model for the fracture propagation process. *Computers and Geotechnics* 139, 104418. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2021.104418>
- Johansson, P., Galliero, G., Vermorel, R., 2023. Effects of molecular details on two-phase flows through nanopores.
- Kharaghani, A., Metzger, T., Tsotsas, E., 2011. A proposal for discrete modeling of mechanical effects during drying, combining pore networks with DEM. *AIChE Journal* 57, 872–885. <https://doi.org/10.1002/aic.12318>
- Krüger, T., Kusumaatmaja, H., Kuzmin, A., Shardt, O., Silva, G., Viggen, E.M., 2017. *The Lattice Boltzmann Method: Principles and Practice*, Graduate Texts in Physics. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-44649-3>
- Kuchin, I., Starov, V., 2015. Hysteresis of Contact Angle of Sessile Droplets on Smooth Homogeneous Solid Substrates via Disjoining/Conjoining Pressure. *Langmuir* 31, 5345–5352. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01075>
- Le Bray, Y., 1997. Contributions à l'étude du changement de phase liquide-vapeur en milieux poreux : simulations numériques sur réseaux de pores (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Lefort, P., 2014. Etude des déplacements eau-gaz dans les argilites du callovo-oxfordien à l'aide de la théorie de la percolation en gradient (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Lefort, P., Prat, M., Talandier, J., 2012. Drainage hyperlent, in: *Colloque TRANSFERT 2012*. Lille, France, p. 0.
- Lemaire, T., 2004. Couplage électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux argileux (These de doctorat). Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Lenormand, R., Touboul, E., Zarcone, C., 1988. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of Fluid Mechanics* 189, 165–187. <https://doi.org/10.1017/S0022112088000953>

- Leroy, P., Revil, A., Altmann, S., Tournassat, C., 2007. Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1087–1097. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.009>
- Levasseur, S., Collin, F., Daniels, K., Dymitrowska, M., Harrington, J., Jacobs, E., Kolditz, O., Marschall, P., Norris, S., Sillen, X., Talandier, J., Truche, L., Wendling, J., 2021. Initial state-of-the-art on gas transport in clayey materials. European Commission, Work Package GAS: Mechanical understanding of gas transport in clay-based materials of the HORIZON 2020 project EURAD. Deliverable 6.1.
- Li, H., Clercx, H.J.H., Toschi, F., 2021. Lattice Boltzmann method investigation of a reactive electro-kinetic flow in porous media: towards a phenomenological model. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 379, 20200398. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0398>
- Li, L., Mei, R., Klausner, J.F., 2013. Boundary conditions for thermal lattice Boltzmann equation method. *Journal of Computational Physics* 237, 366–395. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2012.11.027>
- Liu, N., He, X., Li, S., Wang, G., 2011. Meshless simulation of brittle fracture. *Computer Animation and Virtual Worlds* 22, 115–124. <https://doi.org/10.1002/cav.412>
- Maalal, O., Prat, M., Lasseux, D., 2021. Pore network model of drying with Kelvin effect. *Physics of Fluids* 33, 027103.
- Marschall, P., Horseman, S., Gimmi, T., 2005. Characterisation of Gas Transport Properties of the Opalinus Clay, a Potential Host Rock Formation for Radioactive Waste Disposal. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 60, 121–139. <https://doi.org/10.2516/ogst:2005008>
- Middelhoff, M., 2020. Hydro-mechanical behavior of claystone-based backfill materials under geo-environmental conditions (These de doctorat). Université de Lorraine.
- Moës, N., Dolbow, J., Belytschko, T., 1999. A finite element method for crack growth without remeshing. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 46, 131–150. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0207\(19990910\)46:1<131::AID-NME726>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0207(19990910)46:1<131::AID-NME726>3.0.CO;2-J)
- Mohajerani, M., 2011. Etude expérimentale du comportement thermo-hydro-mécanique de l'argilite du Callovo-Oxfordien (phdthesis). Université Paris-Est.
- Mohamad, A.A., 2011. Lattice Boltzmann Method: Fundamentals and Engineering Applications with Computer Codes. Springer, London. <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-455-5>
- Monaghan, J.J., 2005. Smoothed particle hydrodynamics. *Rep. Prog. Phys.* 68, 1703–1759. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/8/R01>
- Monaghan, J.J., 2000. SPH without a Tensile Instability. *Journal of Computational Physics* 159, 290–311. <https://doi.org/10.1006/jcph.2000.6439>
- Montes, H.G., Duplay, J., Martinez, L., Escoffier, S., Rousset, D., 2004. Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions. *Applied Clay Science* 25, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.10.004>
- Mostafa, A., Scholtès, L., Golfier, F., 2023. Pore-scale hydro-mechanical modeling of gas transport in coal matrix. *Fuel* 345, 128165. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128165>
- Mouette, J., 2002. Physique des surfaces et des interfaces.
- Naillon, A., Massadi, H., Courson, R., Bekhit, J., Seveno, L., Calmon, P.F., Prat, M., Joseph, P., 2017. Quasi-static drainage in a network of nanoslits of non-uniform depth designed by grayscale laser lithography. *Microfluid Nanofluid* 21, 131. <https://doi.org/10.1007/s10404-017-1970-z>
- Newman, J., Balsara, N.P., 2021. *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons.
- Ng, E.Y.K., Tan, S.T., 2007. Study of EDL effect on 3-D developing flow in microchannel with Poisson–Boltzmann and Nernst–Planck models. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 71, 818–836. <https://doi.org/10.1002/nme.1965>
- Norouzisadeh, M., Leroy, P., Soulaïne, C., 2024. A lubrication model with slope-dependent disjoining pressure for modeling wettability alteration. *Computer Physics Communications* 298, 109114. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2024.109114>

- Obliger, A., 2014. Modélisation multi-échelle du transport électrocinétique en milieu poreux chargé (These de doctorat). Paris 6.
- Obliger, A., Duvail, M., Jardat, M., Coelho, D., Békri, S., Rotenberg, B., 2013. Numerical homogenization of electrokinetic equations in porous media using lattice-Boltzmann simulations. *Phys. Rev. E* 88, 013019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.013019>
- Obliger, A., Jardat, M., Coelho, D., Bekri, S., Rotenberg, B., 2014. Pore network model of electrokinetic transport through charged porous media. *Phys. Rev. E* 89, 043013. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.043013>
- Pagonabarraga, I., Capuani, F., Frenkel, D., 2005. Mesoscopic lattice modeling of electrokinetic phenomena. *Computer Physics Communications, Proceedings of the Europhysics Conference on Computational Physics 2004* 169, 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2005.03.043>
- Pan, W., Kim, K., Perego, M., Tartakovsky, A.M., Parks, M.L., 2017. Modeling electrokinetic flows by consistent implicit incompressible smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics* 334, 125–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2016.12.042>
- Panda, D., Paliwal, S., Sourya, D.P., Kharaghani, A., Tsotsas, E., Surasani, V.K., 2020a. Influence of thermal gradients on the invasion patterns during drying of porous media: A lattice Boltzmann method. *Physics of Fluids* 32, 122116. <https://doi.org/10.1063/5.0031349>
- Panda, D., Supriya, B., Kharaghani, A., Tsotsas, E., Surasani, V.K., 2020b. Lattice Boltzmann simulations for micro-macro interactions during isothermal drying of bundle of capillaries. *Chemical Engineering Science* 220, 115634. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115634>
- Park, H.M., Lee, J.S., Kim, T.W., 2007. Comparison of the Nernst–Planck model and the Poisson–Boltzmann model for electroosmotic flows in microchannels. *Journal of Colloid and Interface Science* 315, 731–739. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.007>
- Paul, B., Faivre, M., Massin, P., Giot, R., Colombo, D., Golfier, F., Martin, A., 2018. 3D coupled HM–XFEM modeling with cohesive zone model and applications to non planar hydraulic fracture propagation and multiple hydraulic fractures interference. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 342, 321–353. <https://doi.org/10.1016/j.cma.2018.08.009>
- Pavuluri, S., Tournassat, C., Claret, F., Soulaïne, C., 2022. Reactive Transport Modeling with a Coupled OpenFOAM®-PHREEQC Platform. *Transp Porous Med* 145, 475–504. <https://doi.org/10.1007/s11242-022-01860-x>
- Pazdniakou, A., Dymitrowska, M., 2018. Migration of Gas in Water Saturated Clays by Coupled Hydraulic-Mechanical Model. *Geofluids* 2018, e6873298. <https://doi.org/10.1155/2018/6873298>
- Pazdniakou, A., Tinet, A.-J., Golfier, F., Kalo, K., Gaboreau, S., Gaire, P., 2018a. Numerical efficiency assessment of the lattice Boltzmann model for digital nano-porous rock applications. *Advances in Water Resources* 121, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2018.08.001>
- Pazdniakou, A., Tinet, A.-J., Golfier, F., Kalo, K., Gaboreau, S., Gaire, P., 2018b. Numerical efficiency assessment of the lattice Boltzmann model for digital nano-porous rock applications. *Advances in Water Resources* 121, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2018.08.001>
- Prat, M., 2007. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50, 1455–1468. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.09.001>
- Priya, P., Kuhlman, K.L., Aluru, N.R., 2021. Pore-Scale Modeling of Electrokinetics in Geomaterials. *Transp Porous Med* 137, 651–666. <https://doi.org/10.1007/s11242-021-01581-7>
- Rao, B.N., Rahman, S., 2000. An efficient meshless method for fracture analysis of cracks. *Computational Mechanics* 26, 398–408. <https://doi.org/10.1007/s004660000189>

- Revil, A., Pessel, M., 2002. Electroosmotic flow and the validity of the classical Darcy equation in silty shales. *Geophysical Research Letters* 29, 14-1-14-4. <https://doi.org/10.1029/2001GL013480>
- Robinet, J.-C., 2008. Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse, Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique. Université de Poitiers.
- RTE, 2023. Production - Nucléaire : RTE Bilan électrique 2022.
- Scholtès, L., Chareyre, B., Michallet, H., Catalano, E., Marzougui, D., 2015. Modeling wave-induced pore pressure and effective stress in a granular seabed. *Continuum Mech. Thermodyn.* 27, 305–323. <https://doi.org/10.1007/s00161-014-0377-2>
- Scholtès, L., Donzé, F.-V., 2013. A DEM model for soft and hard rocks: Role of grain interlocking on strength. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 61, 352–369. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2012.10.005>
- Scholtès, L., Donzé, F.-V., 2012. Modelling progressive failure in fractured rock masses using a 3D discrete element method. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 52, 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2012.02.009>
- Seyedi, D.M., Armand, G., Noiret, A., 2017. “Transverse Action” – A model benchmark exercise for numerical analysis of the Callovo-Oxfordian claystone hydromechanical response to excavation operations. *Computers and Geotechnics* 85, 287–305. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2016.08.008>
- Shmoylova, E., Potapenko, S., Rothenburg, L., 2007. Boundary element analysis of stress distribution around a crack in plane micropolar elasticity. *International Journal of Engineering Science* 45, 199–209. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2007.04.006>
- Sneddon, I.N., Lowengrub, M., 1969. *Crack Problems in the Classical Theory of Elasticity*. Wiley.
- Succi, S., 2018. *The Lattice Boltzmann Equation: For Complex States of Flowing Matter*. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/oso/9780199592357.001.0001>
- Succi, S., 2001. *The Lattice Boltzmann Equation: For Fluid Dynamics and Beyond*. Clarendon Press.
- Tamayo-Mas, E., Harrington, J.F., Brüning, T., Shao, H., Dagher, E.E., Lee, J., Kim, K., Rutqvist, J., Kolditz, O., Lai, S.H., Chittenden, N., Wang, Y., Damians, I.P., Olivella, S., 2021. Modelling advective gas flow in compact bentonite: Lessons learnt from different numerical approaches. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 139, 104580. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.104580>
- Tamayo-Mas, E., Harrington, J.F., Damians, I.P., Olivella, S., Radeisen, E., Rutqvist, J., Wang, Y., 2024. Advective gas flow in bentonite: Development and comparison of enhanced multi-phase numerical approaches. *Geomechanics for Energy and the Environment* 37, 100528. <https://doi.org/10.1016/j.gete.2023.100528>
- Tian, F.-B., Luo, H., Zhu, L., Liao, J.C., Lu, X.-Y., 2011. An efficient immersed boundary-lattice Boltzmann method for the hydrodynamic interaction of elastic filaments. *Journal of Computational Physics* 230, 7266–7283. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2011.05.028>
- Tournassat, C., Chapron, Y., Leroy, P., Bizi, M., Boulahya, F., 2009. Comparison of molecular dynamics simulations with triple layer and modified Gouy–Chapman models in a 0.1 M NaCl–montmorillonite system. *Journal of Colloid and Interface Science* 339, 533–541. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.051>
- Tournassat, C., Steefel, C.I., 2019. Reactive Transport Modeling of Coupled Processes in Nanoporous Media. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 85, 75–109. <https://doi.org/10.2138/rmg.2019.85.4>
- Tran, H.T., Wang, Y., Nguyen, G.D., Kodikara, J., Sanchez, M., Bui, H.H., 2019. Modelling 3D desiccation cracking in clayey soils using a size-dependent SPH computational approach. *Computers and Geotechnics* 116, 103209. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2019.103209>
- Villar, M., Martin, P.-L., Romero, F.J., Barcala, J.M., Gutierrez-Rodrigo, V., 2012. Gas transport through bentonite: Influence of dry density, water content and boundary conditions. Presented at the Propriétés de Transfert des Geomatériaux. *Transfert*, pp. 379–389.

- Vinsot, A., Mettler, S., Wechner, S., 2008. *In situ* characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement* 33, S75–S86. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.048>
- Wagner, A.J., Pagonabarraga, I., 2002. Lees–Edwards Boundary Conditions for Lattice Boltzmann. *Journal of Statistical Physics* 107, 521–537. <https://doi.org/10.1023/A:1014595628808>
- Wang, C., Talandier, J., Skoczylas, F., 2022. Swelling and Fluid Transport of Re-sealed Callovo–Oxfordian Claystone. *Rock Mech Rock Eng* 55, 1143–1158. <https://doi.org/10.1007/s00603-021-02708-4>
- Wang, H., de La Vaissière, R., Vu, M.-N., La Borderie, C., Gallipoli, D., 2022. Numerical modelling and in-situ experiment for self-sealing of the induced fracture network of drift into the Callovo-Oxfordian claystone during a hydration process. *Computers and Geotechnics* 141, 104487. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2021.104487>
- Wang, J., Savoye, S., Ferrage, E., Hubert, F., Lefevre, S., Radwan, J., Robinet, J.C., Tertre, E., Gouze, P., 2022. Water and ion diffusion in partially-water saturated compacted kaolinite: Role played by vapor-phase diffusion in water mobility. *Journal of Contaminant Hydrology* 248, 103989. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.103989>
- Wang, J., Wang, M., Li, Z., 2008. Lattice evolution solution for the nonlinear Poisson–Boltzmann equation in confined domains. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 13, 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2006.06.002>
- Wang, M., Kang, Q., 2010. Modeling electrokinetic flows in microchannels using coupled lattice Boltzmann methods. *Journal of Computational Physics* 229, 728–744. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2009.10.006>
- Wang, M., Wang, J., Chen, S., 2007. Roughness and cavitations effects on electro-osmotic flows in rough microchannels using the lattice Poisson–Boltzmann methods. *Journal of Computational Physics* 226, 836–851. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2007.05.001>
- WOLF, J., Song, C., 1996. Finite-Element Modelling of Unbounded Media.
- Xu, B., Yortsos, Y.C., Salin, D., 1998. Invasion percolation with viscous forces. *Phys. Rev. E* 57, 739–751. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.739>
- Yang, R.-J., Fu, L.-M., Hwang, C.-C., 2001. Electroosmotic Entry Flow in a Microchannel. *Journal of Colloid and Interface Science* 244, 173–179. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7847>
- Yang, X., 2018. Coupled MRT Lattice Boltzmann Study of Electrokinetic Mixing of Power-Law Fluids in Microchannels with Heterogeneous Surface Potential. *AAMM* 10, 1478–1496. <https://doi.org/10.4208/aamm.OA-2017-0316>
- Yang, X., Kong, S.-C., 2017. Smoothed particle hydrodynamics method for evaporating multiphase flows. *Phys. Rev. E* 96, 033309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.033309>
- Yang, X., Zhang, T., Zhang, Y., 2023. Lattice Boltzmann model for axisymmetric electrokinetic flows. *Int. J. Mod. Phys. C* 34, 2350101. <https://doi.org/10.1142/S0129183123501012>
- Yang, Y., Churakov, S.V., Patel, R.A., Prasianakis, N., Deissmann, G., Bosbach, D., Poonosamy, J., 2024. Pore-Scale Modeling of Water and Ion Diffusion in Partially Saturated Clays. *Water Resources Research* 60, e2023WR035595. <https://doi.org/10.1029/2023WR035595>
- Yang, Y., Wang, M., 2018. Pore-scale study of thermal effects on ion diffusion in clay with inhomogeneous surface charge. *Journal of Colloid and Interface Science* 514, 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.047>
- Yang, Z., 2006. Fully automatic modelling of mixed-mode crack propagation using scaled boundary finite element method. *Engineering Fracture Mechanics* 73, 1711–1731. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.02.004>
- Yiotis, A.G., Boudouvis, A.G., Stubos, A.K., Tsimpanogiannis, I.N., Yortsos, Y.C., 2004. Effect of liquid films on the drying of porous media. *AIChE Journal* 50, 2721–2737. <https://doi.org/10.1002/aic.10265>

- Yortsos, Y.C., Xu, B., Salin, D., 1997. Phase Diagram of Fully Developed Drainage in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* 79, 4581–4584. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.4581>
- Yoshida, H., Kinjo, T., Washizu, H., 2014. Coupled lattice Boltzmann method for simulating electrokinetic flows: A localized scheme for the Nernst–Planck model. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 19, 3570–3590. <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2014.03.005>
- Yoshida, H., Nagaoka, M., 2010. Multiple-relaxation-time lattice Boltzmann model for the convection and anisotropic diffusion equation. *Journal of Computational Physics* 229, 7774–7795. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2010.06.037>
- Young, J.R., 2018. Modelling elastic dynamics and fracture with coupled mixed correction Eulerian Total Lagrangian SPH. The University of Edinburgh.
- Zhang, C.-L., Talandier, J., 2023. Self-sealing of fractures in indurated claystones measured by water and gas flow. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 15, 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2022.01.014>
- Zhang, J., 2011. Lattice Boltzmann method for microfluidics: models and applications. *Microfluid Nanofluid* 10, 1–28. <https://doi.org/10.1007/s10404-010-0624-1>
- Zhang, L., Wang, M., 2015. Modeling of electrokinetic reactive transport in micropore using a coupled lattice Boltzmann method. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 120, 2877–2890. <https://doi.org/10.1002/2014JB011812>
- Zhang, T., Luo, S., Zhou, H., Hu, H., Zhang, L., Zhao, Y., Li, J., Javadpour, F., 2023. Pore-scale modelling of water sorption in nanopore systems of shale. *International Journal of Coal Geology* 273, 104266. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2023.104266>
- Zhang, X.-D., Cheng, L., Kondo, D., Giraud, A., 2024. Incremental variational approach to gradient damage coupled with poroelasticity of saturated media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 187, 105614. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2024.105614>
- Zhel'tov, A.K., 1955. 3. Formation of Vertical Fractures by Means of Highly Viscous Liquid. Presented at the 4th World Petroleum Congress, OnePetro.
- Zhu, C., Lin, G., Li, J., 2013. Modelling cohesive crack growth in concrete beams using scaled boundary finite element method based on super-element remeshing technique. *Computers & Structures* 121, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2013.03.014>
- Zhuang, X., Augarde, C. e., Mathisen, K. m., 2012. Fracture modeling using meshless methods and level sets in 3D: Framework and modeling. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 92, 969–998. <https://doi.org/10.1002/nme.4365>
- Zou, Q., He, X., 1997. On pressure and velocity boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model. *Physics of Fluids* 9, 1591–1598. <https://doi.org/10.1063/1.869307>