



**HAL**  
open science

# Modélisation multi-échelles des mécanismes de transport réactif. Impact sur les propriétés pétrophysiques des roches lors du stockage du CO<sub>2</sub>.

Clément Varloteaux

## ► To cite this version:

Clément Varloteaux. Modélisation multi-échelles des mécanismes de transport réactif. Impact sur les propriétés pétrophysiques des roches lors du stockage du CO<sub>2</sub>. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT: . tel-00809288

**HAL Id: tel-00809288**

**<https://theses.hal.science/tel-00809288>**

Submitted on 8 Apr 2013

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

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



École Doctorale Géosciences et ressources naturelles

# THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Péetrophysique

présentée par

**Clément VARLOTEAUX**

---

**Modélisation multi-échelles des mécanismes de transport réactif. Impact sur les propriétés pétrophysiques des roches lors du stockage du  $CO_2$**

---

dirigée par Pierre M. ADLER et Samir BEKRI

Soutenue le 30 novembre 2012 devant le jury composé de :

M. Mikhail PANFILOV	LEMETA	rapporteur
M. Marc PRAT	IMFT	rapporteur
M. Alain TABBAGH	Sisyphé	examineur
M. Philippe GOUZE	Géosciences Montpellier	examineur
M. Samir BÉKRI	IFP Energies nouvelles	co-directeur
M. Pierre M. ADLER	Sisyphé	directeur

IFP Energies nouvelles  
1 et 4 avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil-Malmaison

École doctorale Géosciences et ressources  
naturelles  
4 place Jussieu  
75 252 Paris cedex 05

*À mes grands-parents...*



## Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier tous les membres de mon jury de thèse qui ont bien voulu m'accorder le titre de docteur de l'UPMC : mes rapporteurs, M. Panfilov et M. Pratt, qui ont pris la peine de lire et juger mes travaux ; mes examinateurs, M. Gouze et M. Tabbagh, qui, au travers de leurs remarques, ont apporter un œil plus pragmatique sur mes travaux au moment de la soutenance ; et enfin mes encadrants, M. Adler et M. Bekri, qui m'ont guidé, aidé, conseillé et orienté tout au long de mon doctorat.

Afin d'oublier le moins de personne possible dans cette lourde tâche, je vais structurer ces remerciements de façon chronologique. J'en profiterai par la même occasion pour revenir sur les différentes périodes ayant composées mes trois ans de doctorat.

Avant d'avoir le statut de thésard, j'ai intégré l'IFP (à l'époque, les énergies nouvelles ne faisaient pas encore parties du nom) en temps qu'ingénieur afin de remplacer Daniela pendant son congé maternité. C'est lors de mon recrutement que j'ai fait la connaissance de Samir (qui est ensuite devenu mon encadrant), Jean-Marc et Olga qui m'ont encouragé à poursuivre sur l'étude des réseaux de pores. Bien au delà de leur accueil au sein de la division ingénierie de réservoir, je remercie ces personnes qui ont cru en mes capacités à assumer la charge de travail que représente une thèse. Je remercie également les thésards de l'époque, Sandra, Guillaume et Lionnel, qui ont eu la gentillesse de partager avec moi leurs vécus en tant que doctorant, mais aussi Yannick, Souail et Jean-Baptiste (mon tuteur de Stage de fin d'école d'ingénieur) pour leurs conseils avisés notamment vis-à-vis de la valorisation professionnelle de ces trois ans. Je tiens à exprimer tout ma gratitude envers Lionnel dont la thèse a constitué le point de départ de la mienne et qui m'a grandement aidé au cours des deux premiers mois.

Nous arrivons alors au travail de thèse proprement dit, encadré au quotidien par Samir et Pierre. Grâce à eux, mes travaux ont pu donner lieu à trois publications ainsi que huit présentations au cours de congrès internationaux. Sans leurs expertises, je n'aurais pu acquérir le recul nécessaire pour mettre en valeur mes travaux. Bien au delà du simple encadrement, leur rôle était aussi de me former à la recherche scientifique. Outre l'aspect purement technique inhérent à chaque doctorat, j'estime avoir acquis, grâce à eux, certaines compétences rédactionnelles qui me faisaient cruellement défaut à l'issue de ma formation d'ingénieur.

J'ai également pu faire la connaissance de personnes qui sont, au fur et à mesure, devenus des amis. Je pense bien évidemment à Valentin et à Van Hung, avec qui j'ai partagé ces trois ans : les premières dead-lines, les JEMP, le mi-parcours, les batailles incessantes avec  $\text{\LaTeX}$  et autres logiciels, leurs fuites dans leurs manips, mes fuites de mémoires, et enfin le rapport de thèse et la soutenance. Une petite pensée à Nora qui ne sera pas allée jusqu'au bout de cette aventure au profit d'une opportunité professionnelle difficile à refuser.

Parallèlement, mes travaux de thèse ont conduit à des collaborations fructueuses avec Baptiste pour l'aspect réservoir, avec Eva pour la quantification de la diagénèse et avec Minh Tan pour la comparaison avec une approche locale. Baptiste, simple stagiaire à son arrivée à l'IFP, a ensuite décidé, à son tour, de se lancer dans cette aventure. Grâce à Eva, j'ai pu rattacher mon sujet à des phénomènes physiques entièrement naturels et me détacher de l'aspect réducteur du simple stockage du  $\text{CO}_2$ . Enfin, la collaboration avec Minh Tan constitue la clé de voûte de

cette thèse. Sans lui, je n'aurais jamais pu valider cette approche réseau de pores ainsi que la détermination des coefficients macroscopiques.

Je tiens également à remercier Louis, ce cher co-bureau qui a du me supporter pendant plus de deux ans. Nos discussions sur des sujets aussi variés que la mécanique des roches, la géologie, le trône de fer et minecraft resteront un des aspects les plus appréciables de ces trois ans de thèse. Je ne doute pas que ta dernière année se passera pour le mieux. Au même titre, je souhaite un bon courage aux prochains à soutenir : Gaëlle, Clémentine, Rezki ainsi que Baptiste. Vous tenez le bon bout ! Dans tout ça, j'ai failli oublier Stéphane, ses figures à base de billes magnétiques et ses jolis cristaux. Encore merci pour tous ces moments passés en votre compagnie.

Ce rapport ne serait rien sans toutes ces personnes qui se sont échinées à me relire et à corriger mon orthographe... aléatoire, les secrétaires Mériem, Myriam mais aussi mes oncle et tante Alain et Brigitte. Un grand merci à ma mère qui a eu le privilège de lire mon manuscrit en avant première et qui m'a aidé à relever une bonne partie des innombrables fautes de conjugaison (saleté de verbe du troisième groupe) et autres tournures de phrase incompréhensibles. Merci à Carole pour le balancement soit/soit de l'introduction, cette contribution, aussi anodine soit-elle, mérite d'être saluée.

Je remercie enfin mes amis (hors IFPEN), ceux qui sont passés par une thèse Mélanie, Rémi, et tous les autres qui nous ont soutenus et supportés. Un petit clin d'œil à Lolo qui nous a été d'une aide précieuse dans la préparation du pot de thèse à l'approche de la soutenance. Une pensée à mon frère, ma sœur ainsi qu'à mon père pour leur soutien discret mais sans faille.

Pour terminer, merci à ma compagne Marion, pour son soutien au quotidien et ses encouragements indéfectibles y compris dans les moments de creux et de doute. Encore merci à toutes et à tous, et pour tous les autres, bonne lecture.

# Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>11</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>15</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>21</b>
<b>1 Modèles et méthodes</b>	<b>23</b>
1.1 Représentation du milieu poreux . . . . .	23
1.2 Cinétique chimique . . . . .	25
1.3 Résolution du transport réactif à l'échelle locale . . . . .	26
1.4 Résultats expérimentaux . . . . .	31
1.5 Résolution du transport réactif au sein d'un réseau de pores . . . . .	32
1.6 Changement d'échelle . . . . .	33
<b>2 Théorie des moments</b>	<b>37</b>
2.1 Notations . . . . .	38
2.2 Expression des moments globaux . . . . .	39
2.3 Définition des moments locaux . . . . .	42
2.4 Détermination des coefficients macroscopiques . . . . .	43
2.5 Application à trois géométries élémentaires . . . . .	49
<b>II Approche réseau de pores</b>	<b>55</b>
<b>3 Géométrie et résolution du champ de vitesse</b>	<b>57</b>
3.1 Approche réseau de pores . . . . .	57
3.2 Champ de vitesse . . . . .	59
3.3 Méthode de résolution . . . . .	60
3.4 Cas particulier des réseaux déstructurés . . . . .	61
<b>4 Résolution du transport réactif en régime asymptotique</b>	<b>67</b>
4.1 Transport réactif dans un canal . . . . .	68
4.2 Transport réactif dans un pore . . . . .	71
4.3 Transport réactif dans le réseau de pores . . . . .	72
4.4 Méthode de résolution du champ de concentration . . . . .	76



4.5	Modifications structurales et implication sur la perméabilité . . . . .	78
4.6	Coefficients macroscopiques à l'échelle du réseau . . . . .	78
4.7	Algorithme général . . . . .	82
<b>III</b>	<b>Validation</b>	<b>85</b>
<b>5</b>	<b>Comparaison avec la résolution directe des équations locales</b>	<b>87</b>
5.1	Présentation de l'approche locale . . . . .	87
5.2	Résultats principaux . . . . .	89
5.3	Publication 1 . . . . .	92
<b>6</b>	<b>Résolution temporelle du transport réactif</b>	<b>109</b>
6.1	Démarche de résolution . . . . .	110
6.2	Optimisation du temps de calcul . . . . .	116
6.3	Applications à un réseau synthétique ( $PN\#2$ ) . . . . .	117
6.4	Conclusions . . . . .	125
<b>IV</b>	<b>Applications</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Application à l'échelle du réservoir</b>	<b>131</b>
7.1	Intégration des résultats issus du PNM dans un simulateur de réservoir . . . . .	131
7.2	Principaux résultats . . . . .	133
7.3	Conclusion . . . . .	138
7.4	Publication 2 . . . . .	139
<b>8</b>	<b>Applications à la quantification de la diagénèse</b>	<b>155</b>
8.1	Introduction . . . . .	155
8.2	Cas étudié . . . . .	156
8.3	Présentation et analyse des résultats . . . . .	158
8.4	Discussions . . . . .	161
8.5	Conclusion . . . . .	162
8.6	Publication 3 . . . . .	164
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>183</b>
1	Conclusions générales . . . . .	183
2	Perspectives . . . . .	186
	<b>Bibliographie</b>	<b>189</b>
	<b>Annexes</b>	<b>199</b>
<b>A</b>	<b>Calcul différentiel appliqué à la théorie des moments</b>	<b>199</b>
A.1	Formulation différentielle des moments macroscopiques . . . . .	199

---

A.2	Conditions aux frontières des moments microscopiques . . . . .	204
A.3	Expression analytique du champ $\mathbf{B}$ . . . . .	205
A.4	Expression analytique de $\beta$ . . . . .	206
<b>B</b>	<b>Analyse de stabilité (Press <i>et al.</i>, 1992)</b>	<b>209</b>



# Table des figures

1	Techniques de stockage géologique du $CO_2$ envisagées <sup>1</sup> . . . . .	16
2	Carte des saturations en $CO_{2(aq)}$ possibles selon la modification des termes de convection et de dispersion pour tenir compte d'une réaction de surface. . . . .	19
1.2	Exemple d'intégration de la méthode de Boltzmann sur réseau . . . . .	29
1.3	Exemple d'intégration de la méthode de SPH . . . . .	30
2.1	Représentation microscopique des deux espaces : $Q_\infty$ (global) et $q_0$ (local) . . . .	38
2.2	Profil transversal du déséquilibre chimique en fonction de $PeDa$ (a) entre deux plaques parallèles, (b) dans un tube capillaire et (c) dans une sphère fermée. . . .	52
3.1	Deux types de réseaux de pores : (a) réseau reconstruit sur un maillage régulier pour reproduire les propriétés pétrophysiques d'une roche (Békri et Vizika, 2006) ; (b) réseau extrait d'un volume reconstruit par tomographie afin de reproduire la structure réelle d'un échantillon de roche (Youssef <i>et al.</i> , 2007). . . . .	58
3.2	Profil de convergence d'un système linéaire grâce à une méthode de gradient. (a) convergence avec un pas constant sous-évalué, (b) divergence avec un pas constant sur-évalué et (c) convergence pour un pas adapté en utilisant la méthode du gradient conjugué . . . . .	61
3.3	(a) Squelette de l'échantillon, (b) identification des lignes relatives aux canaux (rouge), aux pores (bleu), aux chemins sans issue (jaune), (c) identification de la section critique de chaque canal et indexation des pores, (d) reconstruction du volume de chaque pore (Youssef <i>et al.</i> , 2007). . . . .	62
3.4	Représentation tridimensionnelle et schématique d'un capillaire réel . . . . .	63
3.5	Raccordement aux frontières grâce à l'algorithme de Delaunay . . . . .	64
3.6	Évolution de la répartition du nombre de coordination au cours du processus de connexion aux frontières. . . . .	65
3.7	Répartition statistique de la perméabilité après 1000 répétitions du processus de connexion périodique. . . . .	65
4.1	Interprétation géométrique de la méthode de Newton-Raphson . . . . .	77
4.2	Représentation schématique de la Jacobienne pour un réseau bidimensionnel régulier de $N_x \times N_y$ pores. . . . .	78
4.3	Algorithme général de la résolution du transport réactif en milieu poreux par l'intermédiaire de l'approche réseau de pores. . . . .	83

5.1	Représentation de l'espace poreux (a) par un maillage cubique et (b) par la méthode <i>Level Set</i> (Sethian, 1996). . . . .	88
5.2	Algorithme général de la résolution du transport réactif par l'approche PSM couplée avec la méthode <i>Level Set</i> . . . . .	89
5.3	Géométrie du réseau <i>PN#1</i> utilisée pour valider les hypothèses utilisées du PNM. . . . .	90
5.4	Répartition locale du champ de déséquilibre chimique calculé par PSM dans le réseau <i>PN#2</i> pour $PeDa = 1$ et (a) $Pe = 0.1$ , (b) $Pe = 1$ et (c) $Pe = 50$ . . . . .	91
6.1	Représentation générale d'une connexion entre deux pores (d'indice $m$ et $M$ ) par deux demi-canaux avec une discrétisation des canaux en tranches égales. . . . .	111
6.2	Représentation schématique d'une tranche d'un canal et des notations associées. . . . .	112
6.3	Représentation d'un pore et des notations associées à cet élément . . . . .	115
6.4	Géométrie du réseau <i>PN#2</i> . . . . .	118
6.5	Évolution temporelle de la vitesse de réaction instantanée $\Upsilon'(t')$ (a) et son profil de convergence (b), avec $t'$ adimensionné par le temps caractéristique de la diffusion $t_{diff}$ . . . . .	120
6.6	Algorithme de détermination des valeurs propres $\lambda_i$ du problème de transport réactif en milieu poreux. . . . .	121
6.7	Détermination des valeurs propres du problème de transport réactif sur le réseau <i>PN#2</i> et application de ces valeurs propres à la détermination de $\tau'_{asy}$ . . . . .	123
6.8	Évolution au cours du temps du champ du déséquilibre chimique moyen dans chaque volume du réseau <i>PN#2</i> discrétisé, $PeDa = 1$ et $Pe = 0, 1$ . . . . .	124
6.9	Évolution au cours du temps du champ du déséquilibre chimique moyen dans chaque volume du réseau <i>PN#2</i> discrétisé, $PeDa = 1$ et $Pe = 10$ . . . . .	124
6.10	Évolution au cours du temps du champ du déséquilibre chimique moyen dans chaque volume du réseau <i>PN#2</i> discrétisé, $PeDa = 1$ et $Pe = 1000$ . . . . .	125
6.11	Comparaison des valeurs de $\bar{\gamma}' = \Upsilon'(t \rightarrow \infty)$ entre la méthode de résolution en régime asymptotique et la résolution temporelle. . . . .	126
6.12	Comparaison des déséquilibres moyens $C_{moy}$ de chaque pore du réseau entre la méthode de résolution en régime asymptotique et la résolution temporelle. La première bissectrice reflète un parfait accord entre les méthodes de résolution en régime asymptotique. . . . .	126
7.1	Intégration des données de sorties issues du PNM au sein d'un simulateur de réservoir couplé à un module géochimique pour la résolution du transport réactif (Algive et Békri, 2011). . . . .	133
7.2	Répartition des diamètres de pores et de canaux au sein du réseau. . . . .	134
7.3	Courbe de drainage obtenue par simulation de l'injection d'un gaz par envahissements quasi-statiques successifs. . . . .	134
7.4	Courbe de perméabilités relatives obtenue par simulation d'un drainage au gaz. Corrélations de Corey associées à ces courbes (Corey, 1954). . . . .	134
7.5	Courbes de porosité-perméabilité lors de trois différents régimes de dissolution. . . . .	135

7.6	Évolution des coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif à l'échelle de Darcy en fonction de $Pe$ et $PeDa$ , en l'absence de modification de géométrie. . . . .	136
7.7	Résumé de la géométrie du modèle réservoir . . . . .	137
7.8	Résultats de simulation pour $\bar{v}' = 1$ et $\bar{D}' = 1$ . . . . .	137
7.9	Résultats de simulation pour $\bar{v}' = 0,01$ et $\bar{D}' = 1$ . . . . .	138
7.10	Résultats de simulation pour $\bar{v}' = 1$ et $\bar{D}' = 10$ . . . . .	138
7.11	Résultats de simulation pour $\bar{v}' = 1$ et $\bar{D}' = 1000$ . . . . .	139
7.12	Résultats de simulation pour $\bar{v}' = 0,01$ et $\bar{D}' = 10$ . . . . .	139
8.1	Représentation simplifiée des étapes du cycle de diagénèse étudié . . . . .	156
8.2	Volume de l'échantillon étudié reconstruit par tomographie à partir des images obtenues par le microscanner . . . . .	157
8.3	Représentation simplifiée des étapes du cycle étudié . . . . .	157
8.4	Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité lors de la dissolution de la dolomite ( <i>étape 0 à étape 1</i> ). Différentes lois $K - \Phi$ suivant les conditions de réaction $PeDa$ et d'écoulement $Pe$ . . . . .	159
8.5	Évolution des diamètres de pore à l'issue de la dissolution de la dolomite ( <i>étape 1</i> ). La première bissectrice regroupe les pores n'ayant pas ou peu changé au cours de la réaction. . . . .	160
8.6	Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité lors de la précipitation d'anhydrite ( <i>étape 1 à étape 2</i> ). Différentes lois $K - \Phi$ suivant les conditions de réaction $PeDa$ et d'écoulement $Pe$ . . . . .	160
8.7	Évolution des diamètres de pore à l'issue de la précipitation d'anhydrite ( <i>étape 2</i> ). La première bissectrice regroupe les pores n'ayant pas ou peu changé au cours de la réaction. . . . .	161
8.8	Courbes de perméabilité-porosité pour le cycle diagénétique complet . . . . .	162



# Introduction générale

Il est maintenant mondialement reconnu que le réchauffement climatique que notre planète subit résulte, en partie, de l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, tels que le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et le méthane. L'effet de serre est un phénomène naturel permettant de conserver l'énergie émise par le soleil pour atteindre une température moyenne d'environ  $15^\circ C$ . En revanche, c'est l'effet de serre additionnel induit par l'activité humaine qui est responsable du réchauffement climatique observé depuis quelques années. À moyen-long terme, ce réchauffement pourrait avoir des conséquences désastreuses sur notre environnement. C'est dans le but de réduire les rejets de gaz à effet de serre, et principalement le dioxyde de carbone, que ces deux dernières décennies ont vu l'émergence d'un grand nombre de recherches sur des sujets tels que le captage et le stockage du  $CO_2$ .

Le stockage géologique du  $CO_2$  est une des options envisagées à moyen terme afin de contrôler, puis réduire les émissions de gaz carbonique dans l'atmosphère. La géoséquestration du  $CO_2$  consiste à enfouir celui-ci de façon durable et sécurisée. Plusieurs techniques ont été proposées et sont toujours des sujets actifs de recherche (Figure 1).

Nous pouvons citer, pour les méthodes les plus classiques, l'injection de  $CO_2$  sous forme supercritique dans des gisements de gaz ou de pétrole, ou encore dans des aquifères salins. Les gisements de gaz et de pétrole sont mieux connus, du fait des études géologiques préalables à l'exploitation pétrolière. De plus, l'injection de  $CO_2$  dans des réservoirs en fin d'exploitation permet d'améliorer la production pétrolière grâce aux techniques d'EOR<sup>2</sup>, ce qui en fait un axe majeur de recherche aussi bien pour des raisons économiques qu'écologiques. Toutefois, les aquifères salins représentent une distribution géographique plus intéressante malgré un attrait économique discutable.

Une autre technique de stockage consiste à injecter le  $CO_2$  dans des veines de charbon non exploitées afin de récupérer le méthane qui y est présent. La vente du méthane produit compenserait alors les coûts dus à l'injection (Charrière, 2009).

Une dernière méthode consiste en un stockage océanique du  $CO_2$  par déposition directe sur le sol marin à une profondeur supérieure à 3000m puis infiltration par capillarité dans les sédiments (Kang *et al.*, 2005). Le  $CO_2$  étant plus dense que l'eau, celui-ci resterait piégé, mais les réactions à l'interface entre les deux phases fluides restent encore méconnues (Kang *et al.*, 2005).

Dans cette étude, nous nous focalisons essentiellement sur la première méthode présentée ici, à savoir l'injection de  $CO_2$  supercritique dans des réservoirs (aquifères salins ou bien réservoirs

---

2. *Enhanced Oil Recovery*



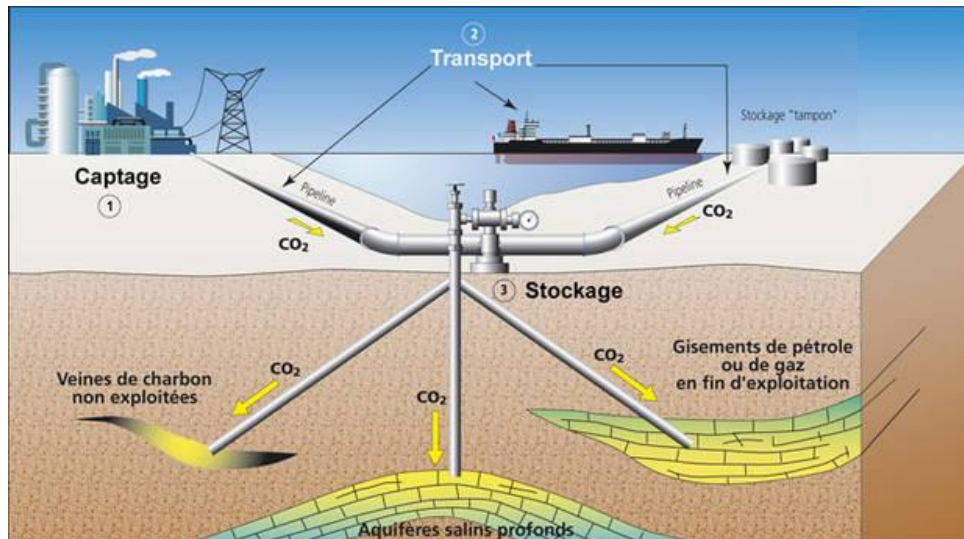


FIGURE 1 – Techniques de stockage géologique du  $CO_2$  envisagées<sup>3</sup>.

d'hydrocarbures déplétés). Toutefois, la méthodologie employée peut être transférée et appliquée à d'autres domaines de recherche.

Le  $CO_2$  n'étant pas un gaz inerte, certains phénomènes physiques sont à considérer dans l'étude de la faisabilité de tels projets de stockage. En effet, en présence de  $CO_2$ , l'eau en place aura tendance à s'acidifier, pouvant entraîner des réactions chimiques aux interfaces roche/fluide. Les réservoirs étant des milieux poreux, il est évident que la présence de réactions géochimiques aura des conséquences sur la structure poreuse du milieu ainsi que sur les propriétés d'écoulement des fluides présents, ce qui peut entraîner une décroissance de l'injectivité des puits d'injection de  $CO_2$  et porter préjudice au projet de stockage.

D'un point de vue économique, l'étude de tels phénomènes est un enjeu primordial quant à la faisabilité et la rentabilité de ce type de projet. De plus, la viabilité du stockage, et donc l'intégrité des conditions de piégeage, ne doivent pas être altérées sous peine de voir apparaître des fuites. L'utilisation d'un simulateur à l'échelle du réservoir est alors un outil indispensable dans l'étude de la viabilité et de la pérennité du stockage.

Vérifier la pérennité d'un stockage consiste à évaluer la qualité du piégeage. Le  $CO_2$  ne doit pas remonter à la surface (ou seulement très lentement) en s'infiltrant à travers les imperfections de la roche de couverture, qu'elles soient antérieures à l'injection ou causées par l'attaque acide due à la dissolution du  $CO_2$  dans l'eau. Trois types de piégeage existent, listés ici par ordre de fiabilité, c'est-à-dire, en fonction de la réduction de mobilité des espèces chimiques dérivées du  $CO_2$  :

- le piégeage hydrodynamique dans lequel l'expansion du panache de  $CO_2$  est limitée soit par des barrières stratigraphiques (échelle du réservoir), en particulier vers la surface, soit par des effets capillaires, à l'arrière du front, une fois la phase d'injection terminée (échelle du pore). Ces derniers sont responsables d'une imbibition de la saumure causant des discontinuités dans la phase gazeuse ou supercritique. Ce piégeage capillaire est d'autant plus

3. *Le stockage géologique du  $CO_2$  - Les solutions IFP Energies nouvelles pour un déploiement sécurisé* (<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr>).

important en volume que la distance parcourue par le panache avant d'atteindre le toit du réservoir est grande.

- le piégeage par solubilisation où le  $CO_2$  se dissout progressivement dans la saumure pour être ensuite transporté par advection-diffusion dans le réservoir. A l'échelle locale, l'équilibre peut être rapidement atteint par diffusion moléculaire mais à l'échelle globale, le temps caractéristique de ce piégeage sera contraint par la vitesse des écoulements qui évacuent l'eau saturée en  $CO_2$ .
- le piégeage minéral provenant de la précipitation des carbonates. Il assure la plus grande sûreté, mais peut aussi avoir des conséquences fâcheuses sur la porosité et la perméabilité du réservoir.

La viabilité du projet est, quant à elle, tributaire de l'injectivité des puits qui conditionne le coût via la pression nécessaire pour injecter une masse donnée de  $CO_2$ . Or, l'injectivité évolue lors d'une injection de  $CO_2$ . En fait, différents mécanismes peuvent expliquer cette évolution selon la distance du puits à laquelle on se trouve :

- aux abords du puits, l'injection de  $CO_2$  pur induit un assèchement du milieu. La déshydratation de la roche modifie les propriétés mécaniques de celle-ci et peut entraîner un affaissement du puits si une trop forte pression est exercée. Par ailleurs, le séchage cause la précipitation de sels qui peuvent, en raison des forts taux de cisaillement, être arrachés puis agrégés au niveau des restrictions de pores, diminuant de fait la perméabilité.
- dans la zone diphasique, le  $CO_2$  présent en grande quantité peut fortement acidifier l'eau et la rendre très agressive entraînant d'importantes dissolutions. Dans une roche calcaire, la dissolution des ciments, outre l'affaiblissement mécanique de l'ensemble, peut causer une libération de fines particules susceptible de provoquer un effondrement de la perméabilité. La perméabilité peut être aussi affectée pour des raisons purement chimiques. Selon les variations des conditions thermodynamiques *in situ*, et surtout en contact avec les eaux du réservoir potentiellement incompatibles, les ions émis peuvent en effet précipiter. La probabilité est d'autant plus élevée que le carbonate de calcium est très peu soluble dans l'eau.
- dans la zone monophasique où le  $CO_2$  n'est présent que sous forme dissoute, le déséquilibre chimique est plus faible. La saumure acidifiée provient de la diffusion, mais surtout de la convection des espèces  $CO_2$  loin du panache gazeux ou supercritique par les écoulements régionaux dans un aquifère. Ce faible déséquilibre peut néanmoins, sur le long terme, entraîner, par dissolution et précipitation, des modifications conséquentes de la structure.

Nous nous concentrons dans cette étude sur la zone monophasique considérée comme ayant le plus d'impact sur la quantité de  $CO_2$  stocké sous forme dissoute à long terme.

Le but de notre étude est de quantifier l'impact du transport réactif sur la répartition d'une espèce chimique à l'échelle du réservoir. Or, à une telle échelle, la répartition d'une espèce chimique est liée à la structure locale de la roche, et plus particulièrement de l'interface roche/fluide.

Pour s'affranchir d'une description fine de la géométrie locale de la roche, les simulateurs de réservoirs utilisent une équation macroscopique représentant le transport réactif à l'échelle du

réservoir. Cette équation est issue de l'homogénéisation des équations locales et se présente sous la forme d'une équation de convection-diffusion à laquelle est ajoutée un terme source (ou puits suivant le sens de la réaction)

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

dans laquelle les coefficients macroscopiques  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  et  $\bar{\mathbf{D}}^*$  représentent respectivement la vitesse de la réaction chimique apparente, la vitesse apparente du soluté ainsi que son tenseur de dispersion. Ces coefficients sont à comprendre comme des paramètres déduits à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif (VER). Ils prennent en compte la complexité du milieu poreux par rapport aux phénomènes de transport réactif (au même titre que la perméabilité prend en compte la complexité du milieu par rapport à l'écoulement, par exemple). En pratique, ces coefficients sont calculés par analogie avec une réaction volumique homogène et isotrope. Cette hypothèse permet de simplifier la détermination de ces coefficients. En effet, dans le cas de réactions volumiques, la vitesse macroscopique du soluté est égale à celle du fluide et le tenseur de dispersion de ce soluté est analogue à celui d'un traceur inerte, car le soluté est uniformément réparti à l'échelle locale dans toute la phase fluide.

Or, dans notre cas, la réaction de surface induit un flux de soluté surfacique, ce qui implique une répartition non uniforme du soluté à l'échelle locale. Par conséquent, la vitesse du centre de masse du soluté (c'est-à-dire la vitesse apparente du soluté) est différente de celle du soluté lors d'une réaction homogène. Il en est de même pour la dispersion du soluté et la vitesse apparente de la réaction. La détermination de ces coefficients est plus compliquée puisqu'elle fait intervenir des informations qui ne peuvent être calculées qu'à l'échelle locale (profil de concentration). Nous proposons dans cette étude d'utiliser la méthode de changement d'échelle appelée théorie des moments pour tenir compte des effets de la réaction à l'échelle du réservoir. Nous appliquons cette théorie des moments en deux étapes. Un premier changement d'échelle est effectué pour passer de l'échelle locale à l'échelle du pore. Ensuite, la théorie des moments est utilisée une seconde fois pour passer de l'échelle du pore à celle du VER.

Parallèlement, la réaction chimique de surface entraîne une variation de la structure poreuse ce qui a un impact direct sur la porosité (proportion de volume poreux par volume de roche) et sur la perméabilité (capacité d'une roche à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression). Or ces paramètres sont indispensables à l'échelle du réservoir pour résoudre l'écoulement. Les lois constitutives de porosité-perméabilité et des coefficients macroscopiques du transport sont d'une importance capitale pour alimenter de façon fiable le modèle de transport réactif à l'échelle du réservoir.

À titre d'exemple, nous proposons les cartes des saturations en soluté pour un modèle réservoir synthétique au terme d'une période d'injection suivie d'une période de stockage de  $CO_2$  en ne modifiant que les paramètres macroscopiques (Figure 2). Nous constatons alors qu'en partant d'un même cas initial, nous pouvons aboutir à différentes répartitions d'une même espèce selon la prise en compte ou non des phénomènes de dispersion et de convection dus à la réaction de surface. Ainsi, le caractère prédictif d'un simulateur de réservoir quant au transport/stockage de  $CO_2$  dépend de façon significative de la détermination précise des coefficients macroscopiques

$\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  et  $\bar{\mathbf{D}}^*$  à partir des phénomènes qui se produisent à l'échelle locale.

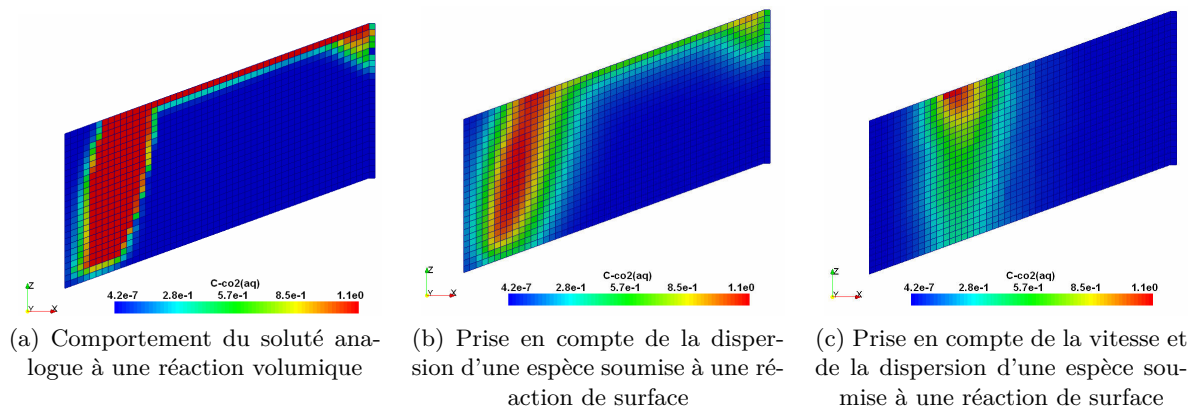


FIGURE 2 – Carte des saturations en  $CO_2(aq)$  possibles selon la modification des termes de convection et de dispersion pour tenir compte d'une réaction de surface.

Par conséquent, ce travail de thèse se propose de développer une méthode pour obtenir physiquement les coefficients macroscopiques permettant de décrire le transport réactif à l'échelle du réservoir. Parallèlement, les lois constitutives de porosité-perméabilité permettant le couplage entre le module de transport et son homologue géochimique doivent être déterminées pour remplacer la loi classique de Kozeny-Carman peu représentative lorsque la structure n'est pas modifiée de manière homothétique.

Cette étude s'articule en trois parties. La première a pour objectif de préciser le contexte scientifique dans lequel s'intègre cette thèse. Comment la structure complexe d'un milieu poreux peut-elle être représentée par un modèle numérique? Comment tenir compte des phénomènes physiques comme l'écoulement d'un fluide, le transport d'une espèce chimique ou encore les réactions chimiques, dans une telle géométrie? Quelles sont les études expérimentales sur lesquelles nous pouvons nous appuyer pour valider notre modèle? Enfin, quels sont les moyens théoriques ou numériques pour déduire les propriétés à l'échelle du réservoir à partir de phénomènes locaux? Le chapitre 1 a pour objectif de répondre à ces questions. Dans le chapitre 2, nous détaillons la méthode de changement d'échelle utilisée pour déterminer les coefficients macroscopiques gouvernant le transport réactif.

Dans une seconde partie, nous proposons de détailler l'approche réseau de pores (aussi appelée PNM pour *pore network model*), utilisée pour représenter la structure poreuse de la roche. Le chapitre 3 se concentre sur la construction du formalisme utilisé et son application pour la résolution de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux. Le chapitre 4 est consacré à l'adaptation au transport réactif de la démarche employée pour résoudre l'écoulement d'un fluide. Les hypothèses lors de la résolution du transport réactif d'une espèce dans un réseau de pores sont ensuite validées grâce à une comparaison avec une approche basée sur la résolution des équations locales. Le travail découlant de cette comparaison a permis de mettre en évidence un régime réactionnel non mentionné dans la littérature. Ces résultats font l'objet d'un article accepté dans le journal *Physical Review E* et présenté à la fin du chapitre 5. Le chapitre 6 montre comment le formalisme du réseau de pores peut être couplé à une approche volumes finis pour déterminer l'évolution temporelle de la répartition d'une espèce. Cette adaptation de l'approche présentée dans les chapitres 3 et 4 permet de valider l'existence d'un régime asymptotique et la cohérence

des résultats entre les modèles.

Enfin, dans une dernière partie, nous envisageons de développer quelques applications possibles de l'approche réseau de pores utilisée pour résoudre le transport réactif. Dans le chapitre 7, nous proposons d'évaluer l'impact des coefficients macroscopiques dans un simulateur de réservoir. L'intégration des résultats issus du PNM dans le simulateur réservoir *COORES<sup>TM4</sup>* y est présentée, suivie d'une application de cette démarche intégrée à un réservoir synthétique. Les résultats présentés sont regroupés dans un article accepté dans le journal *Advances in Water Resources*. La démarche employée pour résoudre le transport réactif au sein de la zone monophasique d'un projet de stockage peut également s'appliquer à d'autres domaines. Nous développons plus particulièrement l'intérêt d'une telle démarche comme aide à la quantification des cycles diagénétiques dans le chapitre 8. En effet, chaque phase de la diagénèse peut être considérée comme l'évolution des propriétés pétrophysiques de la roche en présence d'au moins une espèce réagissant avec les parois du milieu dans lequel elle évolue. Les résultats de ce chapitre sont présentés et discutés dans un article publié dans le journal *Oil & Gas Science and Technology*.

---

4. Simulateur de réservoir développé par IFPEN et orienté pour la modélisation du stockage géologique du  $CO_2$

Première partie

État de l'art

*If I have seen further than others, it is by standing upon  
the shoulders of giants.*

Isaac Newton



# Chapitre 1

## Modèles et méthodes

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Représentation du milieu poreux . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>1.2</b>	<b>Cinétique chimique . . . . .</b>	<b>21</b>
<b>1.3</b>	<b>Résolution du transport réactif à l'échelle locale . . . . .</b>	<b>22</b>
1.3.1	Différences finies . . . . .	22
1.3.2	Boltzmann sur réseau . . . . .	24
1.3.3	Marche aléatoire . . . . .	25
1.3.4	Approche SPH . . . . .	25
<b>1.4</b>	<b>Résultats expérimentaux . . . . .</b>	<b>26</b>
<b>1.5</b>	<b>Résolution du transport réactif au sein d'un réseau de pores . . . . .</b>	<b>27</b>
<b>1.6</b>	<b>Changement d'échelle . . . . .</b>	<b>28</b>

---

L'étude du transport réactif en milieu poreux n'est pas un domaine de recherche nouveau, mais il a pris un intérêt grandissant avec le développement des recherches au sujet du stockage géologique du  $CO_2$ . En effet, l'impact d'une réaction de dissolution/précipitation sur la structure de la roche a déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Le comportement global d'une roche a ainsi pu être estimé en classifiant les différents régimes réactionnels en fonction de nombres sans dimension (Daccord *et al.*, 1993). Afin de représenter quantitativement les conséquences du transport réactif à l'échelle du réservoir, nous proposons de développer une approche multi-échelles.

Ce chapitre a pour objectif de préciser le cadre dans lequel s'intègre cette thèse. Comment la structure complexe d'un milieu poreux tel qu'une roche peut-elle être modélisée par un modèle numérique? Comment tenir compte des phénomènes physiques comme l'écoulement d'un fluide, le transport d'une espèce chimique ou encore les réactions chimiques, dans une telle géométrie? Quels sont les résultats expérimentaux sur lesquels nous pouvons nous appuyer pour valider notre modèle? Enfin, quels sont les moyens théoriques ou numériques pour déduire les propriétés à l'échelle du réservoir à partir de phénomènes régis par l'échelle locale?

### 1.1 Représentation du milieu poreux

De façon générale, nous considérons qu'un milieu poreux  $\Omega$  (Figure 1.1a) est constitué d'une phase solide  $\Omega_S$ , et d'un espace poreux rempli fluide  $\Omega_F$  séparés par une interface  $\Gamma$ . Compte



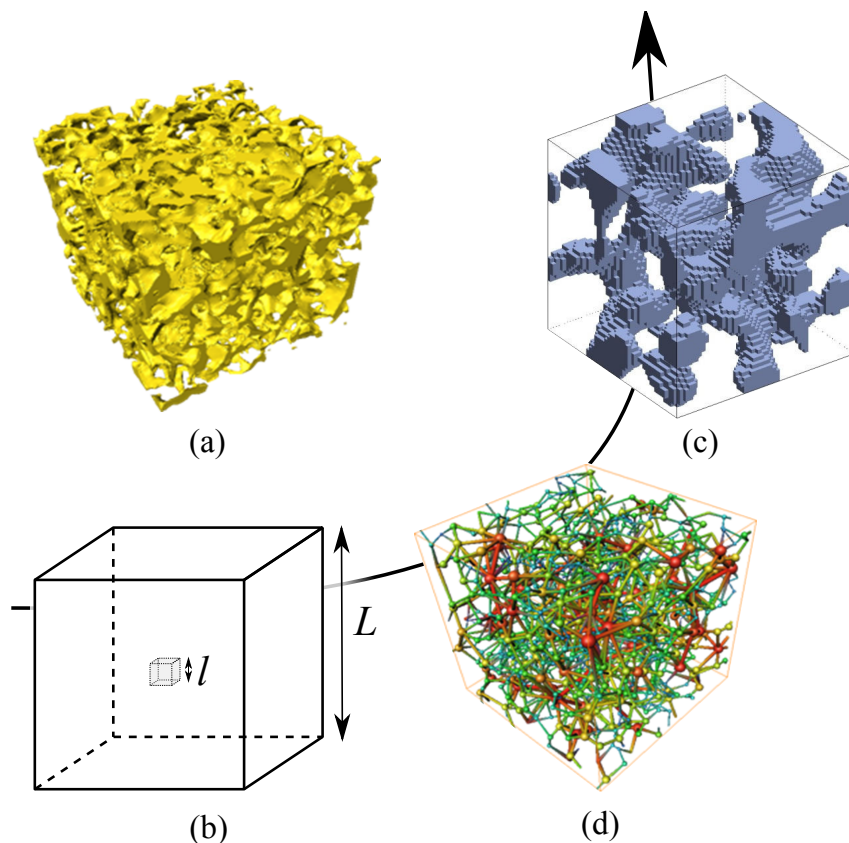


FIGURE 1.1 – Trois types de représentation d’un milieu poreux réel (a) : (b) par un milieu continu, (c) par un ensemble de voxels et (d) par un réseau de pores. La flèche représente le niveau de détail de la structure poreuse.

tenu de la complexité du milieu poreux, sa représentation en vue de l’intégrer dans un modèle numérique pour prendre en compte un phénomène physique s’avère difficile. Nous distinguons ici trois types de représentation d’un milieu poreux en fonction du niveau de détail ou de l’échelle d’application d’une telle approche.

La première repose sur les hypothèses les plus fortes. Dans cette approche, le milieu poreux est assimilé à un milieu continu (Figure 1.1b). L’échelle  $l$  à laquelle varient les propriétés du milieu, est supposée petite devant  $L$ . Dès lors, les modèles continus permettent d’écrire les équations de conservation (masse, énergie, quantité de mouvement) sans se préoccuper de la structure locale nécessairement complexe. Des quantités macroscopiques telles que la porosité, la perméabilité ou encore le facteur de formation sont couramment utilisées. Elles découlent généralement d’observations (par exemple la loi de Darcy) ; les lois qui en découlent sont éventuellement corrigées ultérieurement, mais en gardant le formalisme initial (ajout des perméabilités relatives dans la loi de Darcy pour un écoulement diphasique). Ces modèles décrivent relativement bien l’écoulement et le transport, tant que les paramètres adéquats sont correctement déterminés expérimentalement. C’est pourquoi, en raison de leur simplicité d’utilisation, ces modèles sont couramment utilisés dans l’ingénierie de réservoir (Le Gallo *et al.*, 1998). Cependant, comme ces coefficients sont mesurés pour un type de milieu donné, les modèles continus deviennent erronés si les réactions perturbent fortement la structure (Sahimi *et al.*, 1990), à moins qu’il ne soit possible de prévoir l’évolution des paramètres macroscopiques.

Le deuxième moyen de représenter un milieu poreux consiste à essayer de se rapprocher le plus possible de la structure réelle de la roche en discrétisant le volume étudié (Figure 1.1c). Cette discrétisation se traduit par l'utilisation d'un maillage sur lequel chaque cellule est soit solide (imperméable et non poreuse), soit vide (totalement perméable et poreuse) (Adler, 1992). Ce type de maillage peut être, soit généré à partir d'une fonction de corrélation déterminée grâce à l'étude de lames minces (Adler *et al.*, 1990), soit reconstruit par tomographie à partir d'images en coupe d'un échantillon réel (Spanne *et al.*, 1994, Lindquist *et al.*, 2000, Øren et Bakke, 2002, Sok *et al.*, 2002, Youssef *et al.*, 2007). La reconstruction par tomographie a connu une avancée fulgurante avec la démocratisation des techniques d'imagerie par résonance magnétique *IRM* (Agatston *et al.*, 1990), grâce auxquelles il a été possible de visualiser la structure de la roche (Spanne *et al.*, 1994, Coles *et al.*, 1998) par un processus non destructif. Ces méthodes permettent d'obtenir une description déterministe (ou statistiquement représentative) du milieu poreux à l'échelle locale. Le milieu est alors reconstitué directement de manière binaire (Figure 1.1c) et le transport réactif y est résolu à l'aide de plusieurs approches décrites dans la section suivante. En revanche, à cause de la discrétisation fine nécessaire, les capacités de calcul limitent l'utilisation de ces modèles à quelques pores uniquement.

Enfin, le troisième type de modèle couramment utilisé pour représenter un milieu poreux est l'approche réseau. Les modèles réseaux (Sharratt et Mann, 1987, Hoefner et Fogler, 1988) essaient de pallier les limitations principales des deux précédentes approches. A l'instar des modèles reconstruits, ils considèrent encore la topologie de l'espace poral, autrement dit, ils définissent un réseau de pores (Figure 1.1d), d'où le nom des modèles. En revanche, la morphologie locale est simplifiée et schématisée par des éléments basiques (cylindres, sphères, prismes...). Aussi dans chaque élément (pore ou restriction), il est désormais possible de trouver une solution analytique aux problèmes d'écoulement et de transport. Par conséquent, comparés aux modèles reconstruits, les modèles réseaux offrent la possibilité de travailler sur un ensemble de pores beaucoup plus large (plusieurs dizaines de milliers), puisqu'il n'est plus nécessaire de discrétiser aussi précisément l'échelle locale. La démultiplication de la taille du système donne une représentativité accrue aux valeurs moyennes globales. Elles peuvent donc être utilisées pour trouver une description acceptable du transport à l'échelle de la carotte. Par rapport au continuum, les effets des connectivités et de la distribution de tailles de pores sont directement pris en compte, ce qui restreint la marge d'erreur puisque la structure de la roche est conservée (Békri et Vizika, 2006). Pour toutes ces raisons, nous avons choisi l'approche réseau de pores afin de représenter un milieu poreux.

## 1.2 Cinétique chimique

De façon générale, deux types de réactions chimiques sont susceptibles de se produire au sein d'un milieu poreux (Dentz *et al.*, 2011). On parle, dans le cas de réaction entre espèces aqueuses, de réaction volumique ou homogène à l'échelle du pore, alors qu'entre espèces aqueuses et la phase solide, on parle de réaction de surface ou hétérogène à l'échelle du pore. Dans le cas d'une espèce soumise à une ou plusieurs réactions chimiques volumiques, un simple bilan de matière

local s'exprime sous la forme (Saaltink *et al.*, 1998)

$$\frac{\partial C_i(\mathbf{x},t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\mathbf{v}(\mathbf{x})C_i(\mathbf{x},t) - D\nabla C_i(\mathbf{x},t)] = \sum_j \nu_{ij}r_j(\{C_n(\mathbf{x},t)\}) \quad (1.1)$$

où  $d$  est la diffusion moléculaire,  $C_i$  la concentration de chaque espèce  $i$ ,  $\nu_{ij}$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  par rapport à la réaction  $j$ ,  $r_j$  la cinétique de la réaction volumique  $j$  et  $\mathbf{v}$ , la vitesse locale du fluide. Toutefois, comme nous nous concentrons, dans cette étude, sur l'impact d'une réaction de surface vis-à-vis de l'écoulement, ce type de réaction ne sera pas développé par la suite. Ceci se traduit par une absence de terme source (ou puits suivant le sens de la réaction et l'espèce considérée) regroupé dans le second membre de l'équation de transport (1.1).

Si, en revanche, une espèce est soumise à une réaction de surface, les conditions à l'interface entre la roche et le fluide s'écrivent sous la forme (Whitaker, 1999)

$$-\mathbf{n}(\mathbf{x}) \cdot D\nabla C_i(\mathbf{x},t) = \sum_m \kappa_m(\{C_n(\mathbf{x},t)\}) \quad \text{sur } \Gamma \quad (1.2)$$

où  $\kappa_m$  est la cinétique de la réaction de surface  $m$  et  $\mathbf{n}$  la normale à l'interface  $\Gamma$ . Le terme source de l'équation de transport réactif résulte de la sommation des taux de création ou de consommation de plusieurs réactions chimiques suivant des lois cinétiques potentiellement complexes impliquant plusieurs espèces. Le choix peut être fait de transcrire fidèlement ce terme dans le simulateur de transport (Rieckmann et Keil, 1997, Stewart et Kim, 2004). En revanche, cela limite la portée des résultats à un système donné et nécessite une modification du code de calcul à chaque nouveau cas. Par ailleurs, dans la majorité des études, les réactions chimiques traitées sont réduites à une cinétique du premier ordre (Shapiro et Brenner, 1986, Sun *et al.*, 2008, par exemple). L'idée sous-jacente consiste à linéariser le terme source pour en déduire à chaque itération le coefficient volumique de la réaction apparente à intégrer dans l'équation macroscopique. Ainsi, les modules de géochimie et de transport pourraient être améliorés séparément.

Nous nous limitons donc par la suite à l'étude d'une réaction du premier ordre à la paroi. Dans de telles circonstances, la condition à la paroi peut s'écrire sous la forme (Algive *et al.*, 2010)

$$-\mathbf{n}(\mathbf{x}) \cdot D\nabla c(\mathbf{x},t) = \kappa_m(c(\mathbf{x},t) - \tilde{c}) \quad \text{sur } \Gamma \quad (1.3)$$

où  $c$  est la concentration locale en soluté et  $\tilde{c}$ , la concentration d'équilibre de la réaction de surface considérée. La concentration d'équilibre d'une espèce est calculée par minimisation de l'enthalpie libre de réaction. Des solutions analytiques peuvent être trouvées pour des systèmes simples, mais dans le cas général, des méthodes numériques sont employées pour déterminer chaque concentration d'équilibre (White *et al.*, 1958).

### 1.3 Résolution du transport réactif à l'échelle locale

Les techniques de résolution du transport se subdivisent en deux courants majeurs : l'approche Lagrangienne ou l'approche Eulérienne. Nous détaillons dans un premier temps les mo-

dèles utilisant l'approche Eulérienne pour résoudre le transport réactif en milieu poreux qui sont essentiellement basés sur l'utilisation d'un maillage (Différences finies et Boltzmann sur réseau). Dans un second temps, nous présentons les modèles utilisant l'approche Lagrangienne pour résoudre ce même problème. Ces derniers (Marche aléatoire et SPH) utilisent une reformulation des équations locales pour l'appliquer à une particule et suivre son déplacement.

### 1.3.1 Différences finies

Pour ces modèles, l'écoulement et le transport sont résolus en écrivant la conservation de la quantité de mouvement ou de la masse dans chaque partie du milieu (Lemaître et Adler, 1990). Par exemple, quand l'écoulement atteint son régime permanent et que les effets inertiels sont négligeables, le déplacement d'un fluide newtonien est régi par les équations de Stokes (faible nombre de Reynolds)

$$\mu \nabla^2 \mathbf{v} + \nabla p = 0 \quad \text{dans } \Omega_F \quad (1.4a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{dans } \Omega_F \quad (1.4b)$$

où  $\mu$  est la viscosité du fluide supposée constante,  $p$  la pression et  $\mathbf{v}$  la vitesse du fluide. Nous ajoutons une condition de non glissement à la paroi  $\Gamma$  (fluide visqueux)

$$\mathbf{v} = 0 \quad \text{sur } \Gamma \quad (1.4c)$$

Une fois le mouvement du fluide résolu, le transport du soluté peut être modélisé par une équation de convection-diffusion. Comme nous supposons que le soluté ne réagit qu'avec la paroi et non avec d'autres particules contenues dans la phase fluide, la concentration de cette espèce chimique vérifie

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c\mathbf{v} - D\nabla c) = 0 \quad \text{dans } \Omega_F \quad (1.5a)$$

où  $D$  est la diffusion moléculaire du soluté supposée constante.

Nous assimilons la réaction se produisant à l'interface à une réaction du premier ordre (toute autre réaction plus complexe peut éventuellement être linéarisée, puis résolue de façon itérative). Ainsi, la condition sur la concentration à la paroi peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{n} \cdot (c\mathbf{v} - D\nabla c) = \kappa(c - \tilde{c}) \quad \text{sur } \Gamma \quad (1.5b)$$

où  $\kappa$  est la vitesse de réaction supposée constante, et  $\tilde{c}$  la concentration d'équilibre du soluté.

Cette réaction peut engendrer un déplacement de la paroi dont la vitesse de déplacement est proportionnelle au flux de soluté (Békri *et al.*, 1995)

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\nu_c \rho \kappa (c - \tilde{c}) \quad \text{sur } \Gamma \quad (1.5c)$$

où  $W$  est le déplacement normal à la paroi et  $\nu_c$  le coefficient stœchiométrique de la réaction. Ce déplacement est supposé négligeable devant l'établissement des champs de vitesses et de concentrations. Ceci nous permet de découpler l'écoulement du transport, et ainsi de justifier la

condition de non glissement (1.4c).

Nous choisissons de la façon suivante les grandeurs caractéristiques de notre problème afin d'adimensionner le système d'équations proposé

$$\begin{aligned} \nabla' &= l_c \nabla, \quad \mathbf{v}' = \frac{\mathbf{v}}{v}, \quad p' = \frac{pl_c}{\mu \langle v \rangle}, \quad c' = \frac{c - \tilde{c}}{\langle c \rangle_0 - \tilde{c}}, \\ t' &= \frac{t}{T_{\text{diff}}} \text{ avec } T_{\text{diff}} = \frac{l_c^2}{D} \end{aligned} \quad (1.6)$$

où  $\langle c \rangle$  représente la concentration moyenne de soluté (l'indice 0 indique qu'il s'agit ici de la concentration initiale) et  $l_c$ , une longueur caractéristique. Notons qu'un second temps caractéristique peut être défini vis-à-vis du phénomène réactif. On définit alors  $T_{\text{react}} = l_c^2 / (\nu_c \rho D (\langle c \rangle_0 - \tilde{c}))$ . Les grandeurs assignées d'un prime correspondent à l'écriture normalisée de leurs homologues dépourvus de ce symbole. Il est à noter que la quantité  $c'$  représente ici un déséquilibre chimique plus qu'une concentration du fait de la normalisation choisie.

Après adimensionnement, deux nombres sans dimension apparaissent dans le système composé des équations (1.4) et (1.5).

$$Pe = \frac{\langle v \rangle l_c}{D}, \quad Da = \frac{\kappa}{\langle v \rangle} \quad (1.7)$$

Ainsi, l'évolution du transport réactif est contrôlée par ces deux paramètres.  $Pe$  compare les temps caractéristiques de la convection et de la diffusion, alors que  $PeDa$  compare ceux de la réaction et de la diffusion. Une fois adimensionné, le système d'équations peut s'écrire sous la forme

$$\nabla'^2 \mathbf{v}' - \nabla' p' = 0 \quad \text{dans} \quad \Omega_F \quad (1.8a)$$

$$\nabla' \cdot \mathbf{v}' = 0 \quad \text{dans} \quad \Omega_F \quad (1.8b)$$

$$\mathbf{v}' = 0 \quad \text{sur} \quad \Gamma \quad (1.8c)$$

$$Pe \nabla' c' \cdot \mathbf{v}' - \nabla'^2 c' = -\frac{\partial c'}{\partial t'} \quad \text{dans} \quad \Omega_F \quad (1.8d)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla' c' = -PeDa c' \quad \text{sur} \quad \Gamma \quad (1.8e)$$

$$\frac{T_{\text{react}}}{T_{\text{diff}}} \frac{\partial W'}{\partial t'} = PeDa c' \quad \text{sur} \quad \Gamma \quad (1.8f)$$

Une discrétisation des opérateurs différentiels intervenant dans ces équations (méthode des différences finies) ou bien une intégration de chaque équation sur une cellule unité composant le volume étudié (méthode des volumes finis) permet alors de formaliser ce problème de façon matricielle. Dans le cas d'un problème linéaire (résolution du champ de vitesse par exemple), la résolution peut être réalisée par inversion matricielle directe ; dans le cas contraire, une linéarisation ponctuelle est nécessaire via l'utilisation de la matrice Jacobienne.

### 1.3.2 Boltzmann sur réseau

Une seconde approche couramment employée est la méthode Boltzmann sur réseau. Cette méthode est basée sur la représentation discrète du fluide sur un maillage par l'intermédiaire du mouvement des particules le composant (Chen et Doolen, 1998). Contrairement à l'approche

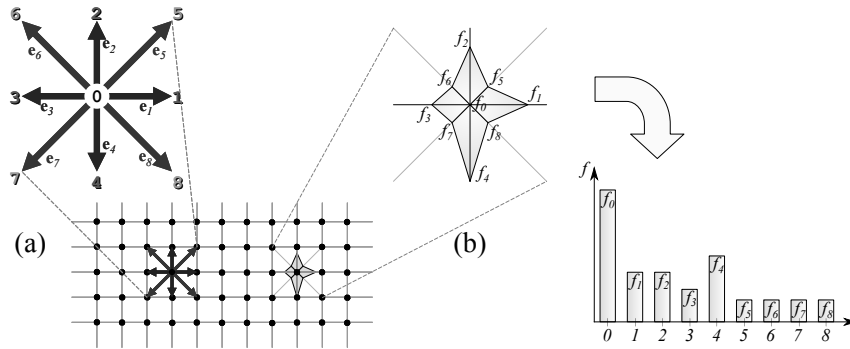


FIGURE 1.2 – Exemple d'intégration de la méthode de Boltzmann sur réseau sur un maillage 2D (Sukop et Thorne Jr., 2006). Discrétisation de la géométrie et directions possibles pour les flux (a). Répartition de probabilité pour les flux suivant les directions possibles (b).

des différences finies, les particules sont localisées à chaque nœud du maillage. Ces particules sont susceptibles de se déplacer selon un nombre limité de directions suivant le type de maillage et la précision du modèle utilisé.

Le déplacement de ces particules est modélisé grâce à une fonction de densité de probabilité décrivant la répartition des vitesses des particules suivant les directions possibles. Les collisions entre particules sont alors gérées par un modèle de Bhatnagar-Gross-Krook (Bhatnagar *et al.*, 1954) pour représenter un fluide newtonien. Ainsi, la précision et le temps de calcul de la méthode de Boltzmann sur réseau dépendront à la fois du nombre de dimensions, mais aussi et surtout du nombre d'orientations possibles pour les vitesses.

Prenons l'exemple d'un maillage à deux dimensions autorisant neuf orientations possibles pour les vitesses (numérotées de 0 à 8 sur la figure 1.2a). La résolution des équations locales de Boltzmann permet alors de trouver les probabilités qu'une particule de la cellule considérée ait une vitesse orientée suivant la direction choisie (notée  $f_i$ , où  $i$  est l'indice de la direction). Une représentation graphique de ces probabilités est présentée dans la figure 1.2b.

Cette approche permet l'étude de déséquilibres thermodynamiques, particulièrement lors d'écoulements impliquant des géométries aux frontières complexes et un déplacement dynamique des interfaces entre les phases (Shan et Chen, 1993). Depuis son apparition, la méthode de Boltzmann sur réseau a pu être appliquée avec succès à l'étude de divers types d'écoulements et de phénomènes de transport comme par exemple les écoulements en milieu poreux, les turbulences, les écoulements multi-phasiques et multi-composants, l'étude de traceurs, de transferts de chaleur ou encore de réactions (Chen et Doolen, 1998). De plus, les travaux de Kang *et al.* (2002, 2003, 2004) ont permis d'appliquer cette méthode pour simuler des phénomènes de dissolution et/ou précipitation en milieu poreux.

### 1.3.3 Marche aléatoire

Nous avons vu qu'une espèce chimique était généralement soumise à des phénomènes de convection (les particules se déplacent à la même vitesse que le fluide) et des phénomènes de diffusion (les particules migrent au sein du fluide à cause de l'agitation thermique). Sous l'effet de la température, on observe un déplacement des constituants des zones de forte concentration vers celles de faible concentration. Généralement une loi de Fick est choisie pour décrire la

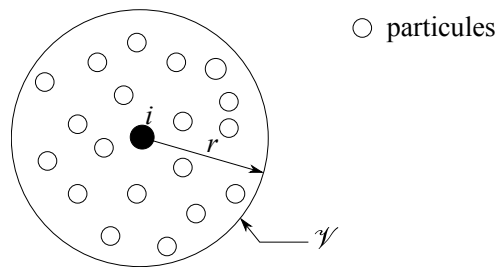


FIGURE 1.3 – Exemple d'intégration de la méthode de SPH (Cueille, 2005) à travers la définition d'une sphère d'influence notée  $\mathcal{V}$ .

diffusion d'une espèce.

Une alternative à cette modélisation macroscopique de la diffusion moléculaire consiste à supposer que le déplacement de chaque molécule est effectué à l'aide de la marche aléatoire. Dans cette approche, chaque déplacement de particules est représenté de façon itérative en fonction du temps par un processus markovien dans lequel les phénomènes de diffusion et de convection sont disjoints. La marche aléatoire est exempte de dispersion numérique, car on s'attache à la description de la trajectoire de chaque particule. Aussi ces modèles sont généralement utilisés pour déterminer les coefficients macroscopiques de l'équation de transport du soluté tels que la vitesse moyenne, la diffusion moléculaire et la dispersion (Salles *et al.*, 1993, Békri *et al.*, 1995).

Pour des particules ne perturbant pas l'écoulement, la marche aléatoire est traitée en décomposant le mouvement en contributions convective et diffusive. Dans le cas contraire, un bilan de force est requis (Sahimi *et al.*, 2000).

### 1.3.4 Approche SPH

L'approche SPH (pour *Smoothed-particle hydrodynamics*) est basée sur un ensemble de points de contrôle représentant des volumes élémentaires de matière, dont on peut, si besoin, suivre le mouvement. À l'usage, ces points de contrôle sont désignés par le terme "particules" car on leur affecte une masse et une densité. Par conséquent, le volume de ces particules n'est pas nul contrairement à la marche aléatoire. Connaissant leur position à chaque instant, on peut formuler les équations de la mécanique des milieux continus sur le domaine physique qu'ils représentent, pour peu qu'on leur ait associé les propriétés mécaniques nécessaires, ainsi que leurs conditions initiales. Ces particules se déplacent et interagissent ensuite au travers des forces surfaciques et volumiques calculées au sein d'une sphère d'influence (Figure 1.3) autour de chaque particule. La notion de sphère d'influence est d'une importance capitale. En effet, au sein de cette sphère, il est possible de calculer les quantités indispensables à la résolution du problème physique traité (densité, flux, quantité de matière...). Le déplacement des particules est gouverné par les lois de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie (Cueille, 2005).

Cette approche a d'abord été développée par Lucy (1977) et Gingold (1977) afin de simuler les écoulements de fluide en astrophysique. Depuis son introduction, l'approche SPH a été adaptée à la modélisation d'écoulements en milieu poreux (Zhu *et al.*, 1999). Récemment, cette même approche a permis de résoudre le transport d'une espèce réagissant avec la paroi du milieu poreux dans lequel elle évolue (Tartakovsky *et al.*, 2007).

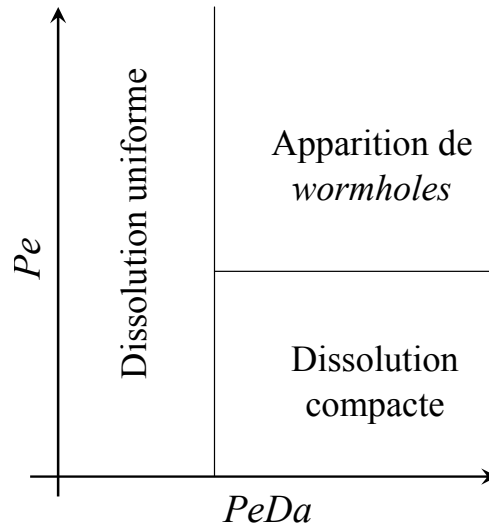


FIGURE 1.4 – Classification des régimes réactionnels proposée par Daccord *et al.* (1993) en fonction des nombres de Péclet et Péclet-Damköhler.

## 1.4 Résultats expérimentaux

L'étude de l'impact du transport réactif en milieu poreux sur les propriétés d'écoulement a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Les principaux résultats de ces études consistent en une cartographie des régimes réactionnels susceptibles de se produire en fonction de  $Pe$  et de  $PeDa$ . En effet, Daccord *et al.* (1993) proposent une classification des régimes réactionnels en trois catégories suivant ces nombres (Figure 1.4) ; si la réaction est limitante ( $PeDa \ll 1$ ), la réaction se produit de façon uniforme dans le milieu poreux (on observe une répartition du soluté équivalente à une réaction volumique) ; lorsque la convection est limitante ( $PeDa \gg 1$  et  $Pe \ll 1$ ), on observe une réaction compacte (entraînant la formation de porosités vacuolaires) ; enfin, quand le transfert de masse est limitant, la réaction se produit suivant les chemins d'écoulements (formation de wormholes).

L'étude de ces régimes réactionnels a entraîné le développement de plusieurs domaines de recherche distincts en fonction de la cinétique réactionnelle considérée. Par exemple, Schechter et Gidley (1969), Bazin (2001) et Golfier *et al.* (2002) se sont intéressés aux fortes cinétiques réactionnelles en vue de trouver un débit optimal maximisant le gain de perméabilité induite par une dissolution. Ce champ d'étude a pour but d'améliorer nos connaissances aux abords d'un puits lors de l'injection d'un fluide réactif, et ainsi d'évaluer les conséquences d'une telle opération sur la perméabilité de la roche. Ces travaux ont alors montré qu'il existait bien des conditions particulières pour lesquelles le phénomène de wormholing était maximal. Par exemple, Noiriél *et al.* (2005) ont permis d'évaluer l'influence de l'attaque acide d'un fluide percolant à différents débits. Ils retrouvent alors des lois de porosité/perméabilité compatible avec la classification de Daccord *et al.* (1993).

Parallèlement, (Egermann et Bemmer, 2006, Nguyen *et al.*, 2011) se sont focalisés sur l'impact d'une réaction uniforme sur les propriétés pétrophysiques et géomécaniques afin de quantifier les effets d'une réaction lente sans déplacement de fluide. L'objectif de ce type d'expérience est d'établir des lois constitutives permettant d'améliorer les simulateurs de réservoir lors de la modélisation d'un site de stockage géologique de  $CO_2$  à long terme et loin du puits d'injection.



## 1.5 Résolution du transport réactif au sein d'un réseau de pores

Comme expliqué précédemment, nous avons choisi de résoudre le transport réactif au sein d'un réseau de pores, mais plusieurs formalismes sont envisageables pour représenter un milieu poreux par cette méthode. Ainsi, un réseau peut être constitué uniquement de capillaires interconnectés et ne pas posséder de pores au sens strict du terme, mais seulement des nœuds (Rieckmann et Keil, 1997, Suchomel *et al.*, 1998). Aux nœuds, on écrit simplement la conservation des flux. Aucune réaction n'y prend place puisqu'aucun volume ne leur est associé. Ces modèles présentent le désavantage de ne pouvoir distinguer les différences de transport réactif entre le corps du pore et ses gorges. En revanche, ils présentent souvent une discrétisation plus fine dans les seuils et sont donc plus précis à ce niveau.

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

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

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

De manière générale, les méthodes de résolutions numériques exposées dans la section précédente ne sont pas applicables dans notre cas. Elles sont, pour la plupart, trop lourdes à mettre

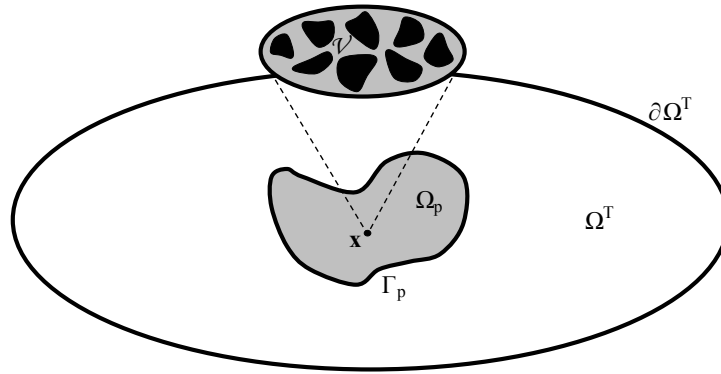


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des domaines utilisés à l'échelle du pore ( $\mathcal{V} \equiv \Omega_p(\mathbf{x})$ ) et à l'échelle du continuum ( $\Omega^T$ ). L'interface entre les deux domaines est représentée par  $\Gamma_p$  (Battiato *et al.*, 2011c).

en place ainsi que gourmandes en ressources numériques et en temps de calcul alors que les géométries utilisées dans l'approche du réseau de pores sont choisies de façon à pouvoir résoudre facilement le transport réactif. Ces techniques sont surtout destinées à des applications à des milieux poreux reconstruits dont la structure locale n'est pas simplifiée.

Afin de réduire les ressources informatiques nécessaires à l'exécution de notre modèle numérique, nous nous limiterons à une résolution analytique ou semi-analytique du transport réactif au sein des géométries élémentaires constituant le réseau de pores. En effet, pour certaines géométries, les équations locales énoncées plus haut (1.8) peuvent être résolues analytiquement. Ces cas particuliers seront développés dans le Chapitre 2.

## 1.6 Changement d'échelle

Le but de cette étude est de modéliser le transport réactif en milieu poreux à l'échelle du réservoir. Pour ce faire, un changement d'échelle est nécessaire afin de déduire des échelles inférieures les informations déterminantes à l'établissement d'un modèle représentatif. Diverses méthodes sont employées pour effectuer une telle opération comme la méthode de moyenne volumique (Whitaker, 1999), la théorie des moments (Brenner, 1980) ou encore l'analyse aux échelles multiples (aussi appelée technique d'homogénéisation) (Bensoussan *et al.*, 1978, Auriault et Adler, 1995). Une autre approche consiste à aborder le changement d'échelle d'un point de vue purement numérique dans lequel les deux échelles sont traitées conjointement et les paramètres macroscopiques supposés inconnus (Battiato *et al.*, 2011b).

L'approche numérique part d'un constat simple : les équations macroscopiques obtenues dans le cadre des théories mathématiques de changement d'échelle ne dépendent que d'un nombre restreint de paramètres. Aussi, des méthodes numériques dites hybrides ont permis la combinaison de deux échelles, principalement l'échelle du pore (via un des modèles présentés dans la Section 1.3) et l'échelle de Darcy ou du réservoir (modélisée par l'approche continue). Ces méthodes hybrides ne sont pas à confondre avec une modélisation hiérarchisée où les propriétés de chaque maille d'un modèle à l'échelle réservoir sont déduites d'un maillage plus fin comme le propose Christie (1996).

Dans ce type de méthode, les deux modèles opérant à des échelles différentes évoluent conjointement.

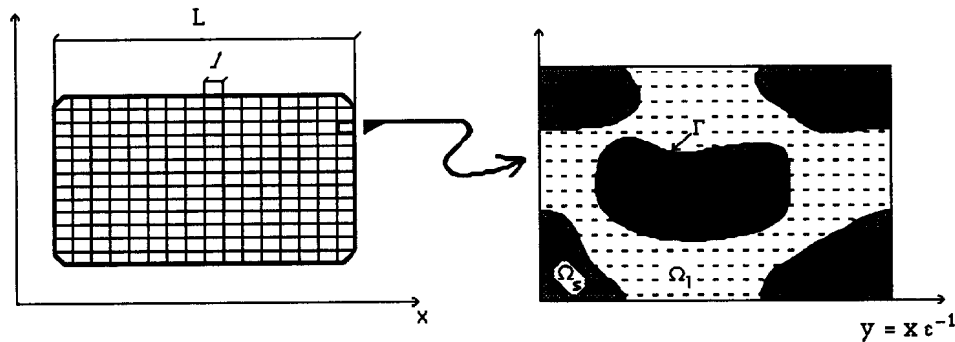


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la géométrie utilisée dans l'analyse aux échelles multiples pour décrire un milieu poreux (Auriault et Adler, 1995).

tement grâce à des conditions aux frontières adaptées jusqu'à atteindre une convergence sur l'ensemble de la géométrie étudiée. Par exemple, Battiato *et al.* (2011c) considèrent une géométrie fine sur laquelle le transport réactif est résolu par la méthode des volumes finis (Figure 1.5). Cette géométrie est incluse dans un maillage plus grand traduisant l'échelle macroscopique sur laquelle le transport réactif est résolu par une équation macroscopique découlant de la méthode de moyenne volumique.

De façon analogue Li *et al.* (2006) utilisent l'approche réseau de pores pour résoudre le transport réactif à l'échelle du pore, et la même forme d'équation macroscopique pour évaluer la vitesse de réaction effective lors de la dissolution d'une roche composée principalement d'anhydrite et de kaolinite. Toutefois, la résolution numérique du changement d'échelle nécessite des ressources informatiques conséquentes afin d'obtenir des résultats viables. En outre, le couplage aux interfaces entre les modèles peut s'avérer complexe.

De façon plus théorique, il est possible de déterminer les paramètres macroscopiques représentatifs du transport réactif grâce à la théorie des moments. Cette théorie consiste à calculer les moments caractéristiques de la répartition du soluté au sein d'une géométrie périodique donnée. En comparant les moments microscopiques, calculés à partir de la répartition locale du soluté, et les moments macroscopiques, calculés via les variations globales du soluté, il est possible de trouver une expression des paramètres macroscopiques à partir du champ de concentration locale (Shapiro et Brenner, 1986, 1988).

Cette théorie a été introduite par Taylor (1953), Aris (1956) afin de calculer le coefficient de dispersion macroscopique d'un traceur inerte dans un tube à section circulaire lors d'un écoulement laminaire. Sankarasubramanian et Gill (1973) ont ensuite appliqué cette théorie au transport d'une espèce réagissant avec les parois du tube capillaire. Enfin, le travail de Brenner (1980), Shapiro et Brenner (1986, 1988) a permis de généraliser cette théorie à des géométries périodiques quelconques. Or, la formulation des paramètres macroscopiques proposée par Shapiro et Brenner (1988) n'est pas directement utilisable et nécessite le calcul de plusieurs champs scalaires ou vectoriels. Cette méthode sera développée dans le Chapitre 2.

Une alternative à la théorie des moments consiste à décomposer les variations des quantités physiques observées suivant deux échelles spatiales. De la même manière que pour la théorie des moments, l'analyse aux échelles multiples est basée sur un milieu poreux construit par translation périodique d'une cellule unité (Figure 1.6). Dans cette méthode, deux échelles spatiales sont

considérées correspondant aux échelles microscopique  $l$  et macroscopique  $L$  de ce milieu poreux. Le rapport de ces deux longueurs caractéristiques est communément noté  $\epsilon = l/L \ll 1$ . Chaque quantité  $f$  est alors décomposée suivant deux systèmes de coordonnées  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y} = \mathbf{x}/\epsilon$  sous la forme du développement asymptotique suivant

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = f_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \epsilon f_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \epsilon^2 f_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \dots \quad (1.9)$$

L'évaluation des termes prépondérants de chaque expression en fonction de l'ordre de grandeur des nombres sans dimension usuels vis à vis de  $\epsilon$  permet alors de simplifier les expressions propre au transport à l'échelle macroscopique.

Ainsi, dans le cas non réactionnel, Auriault et Adler (1995) retrouvent, en utilisant l'analyse aux échelles multiples, les mêmes comportements que ceux observés par Brenner (1980) en utilisant la théorie des moments. Bien que les formulations obtenues des coefficients macroscopiques soient plus facilement calculables, l'analyse aux échelles multiples montre certaines limitations théoriques. En effet, au delà d'un certain  $Pe$  ( $Pe \approx \epsilon^{-2}$ ), cette méthode ne permet pas d'aboutir à une forme homogénéisée de l'équation macroscopique du transport d'un traceur inerte. En suivant le même raisonnement, mais appliqué au transport réactif, Battiato et Tartakovsky (2011a) montrent qu'il est possible d'aboutir à un résultat exploitable pour  $Pe < \epsilon^{-2}$  et pour  $PeDa < \min(Pe, \epsilon Pe^2)$ . Tout comme pour Auriault et Adler (1995), ce résultat ne démontre pas l'impossibilité de déterminer une formulation macroscopique du transport réactif, mais plutôt une incapacité de l'analyse aux échelles multiples à homogénéiser les équations locales.

Compte tenu des limitations exposées pour chaque approche, nous proposons d'utiliser la théorie des moments pour déduire les paramètres macroscopiques représentatifs à l'échelle du réservoir à partir de la répartition d'un soluté dans un réseau de pores. Cette théorie sera détaillée dans le chapitre qui suit.



# Chapitre 2

## Théorie des moments

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Notations</b> . . . . .	<b>34</b>
<b>2.2</b>	<b>Expression des moments globaux</b> . . . . .	<b>35</b>
<b>2.3</b>	<b>Définition des moments locaux</b> . . . . .	<b>37</b>
<b>2.4</b>	<b>Détermination des coefficients macroscopiques</b> . . . . .	<b>38</b>
2.4.1	Résolution de $\mu_0$ et expression de $\bar{\gamma}^*$ . . . . .	40
2.4.2	Résolution de $\mu_1$ et expression de $\bar{\mathbf{v}}^*$ . . . . .	41
2.4.3	Résolution de $\mu_2$ et expression de $\bar{\mathbf{D}}^*$ . . . . .	43
<b>2.5</b>	<b>Application à trois géométries élémentaires</b> . . . . .	<b>45</b>
2.5.1	Champ de concentration . . . . .	45
2.5.2	Détermination des coefficients macroscopiques . . . . .	46

---

Ce chapitre est principalement consacré à la théorie des moments. Cette théorie permet de déterminer, à partir des équations locales, les coefficients représentatifs du transport d'une espèce (dans notre cas, le transport réactif) à une plus grande échelle (appelée ici échelle macroscopique). Nous utiliserons la théorie des moments dans la suite afin de trouver une formulation numérique de ces coefficients macroscopiques à l'échelle de la carotte (échantillon de roche) dans le but de les utiliser dans un simulateur de réservoir.

Cette méthode, initialement introduite par Taylor (1953) et Aris (1956) dans le but de calculer la dispersion d'un traceur inerte lors d'un écoulement laminaire, a par la suite été généralisée par Brenner (1980), Shapiro et Brenner (1986, 1988) au transport réactif en milieu poreux. Ce sont ces travaux que nous proposons d'exploiter ici.

Au sein des simulateurs de réservoir, le transport d'une espèce soumise à une réaction chimique est principalement traité par le biais d'une équation macroscopique faisant intervenir la vitesse apparente  $\bar{\mathbf{v}}^*$ , la dispersion apparente du soluté  $\bar{\mathbf{D}}^*$  ainsi que la cinétique chimique effective de la réaction  $\bar{\gamma}^*$  à l'échelle d'une maille du modèle réservoir. Cette équation peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{c}' \bar{\mathbf{v}}^* - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla \bar{c}) + \bar{\gamma}^* (\bar{c} - \tilde{c}) = 0 \quad (2.1)$$

où l'exposant "\*" symbolise les paramètres propres à l'espèce;  $\tilde{c}$  représente la concentration d'équilibre de la réaction et  $\bar{c}$  la concentration moyenne d'une maille.

Cette notation s'inspire du cas où la réaction chimique se déroule de façon homogène et isotrope au sein de la phase en déplacement. En effet, dans un tel cas, la réaction chimique intervient sous la forme d'un terme source (ou puits suivant le sens de la réaction) dans l'équation de transport.

Afin de procéder au changement d'échelle, et ainsi calculer les coefficients macroscopiques représentatifs de l'écoulement réactif, nous supposons que le volume étudié peut être assimilé à un Volume Élémentaire Représentatif (VER) du milieu poreux réel à l'échelle du réservoir. De plus, dans le but d'appliquer la théorie des moments, nous supposons ce VER invariant par translation.

## 2.1 Notations

La théorie des moments est basée sur la différenciation de deux échelles spatiales : l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. La distinction de ces échelles peut s'apparenter à la recherche d'un VER car nous déduisons d'un volume restreint des propriétés pour le domaine tout entier. Pour les milieux poreux périodiques, un VER couramment utilisé est la cellule-unité (voir figure 2.1). On la définit comme le plus petit volume à partir duquel il est possible de générer l'ensemble du volume par translation. Nous noterons  $q_0$  le domaine local, continu et borné (cellule-unité), et  $Q_\infty$  le domaine global infini.

À l'échelle microscopique,  $Q_\infty$  est considéré comme un maillage discontinu dont les vecteurs  $\mathbf{R}$  définissent la position dans l'espace de chaque cellule unité (la position est repérée par le vecteur  $\mathbf{x}$ ). On peut alors définir  $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{l}_1 + n_2\mathbf{l}_2 + n_3\mathbf{l}_3$  la position de la maille  $\mathbf{n}$  où  $\mathbf{l}_i$  sont les vecteurs délimitant le volume d'une cellule du maillage et  $n_i$  un triplet d'entiers.

En revanche, à l'échelle macroscopique,  $Q_\infty$  est assimilé à un espace continu dans lequel  $q_0$  constitue un volume infinitésimal. De par la construction des espaces  $Q_\infty$  et  $q_0$ , il est possible de décomposer chaque vecteur de l'espace euclidien classique sur ces deux ensembles.

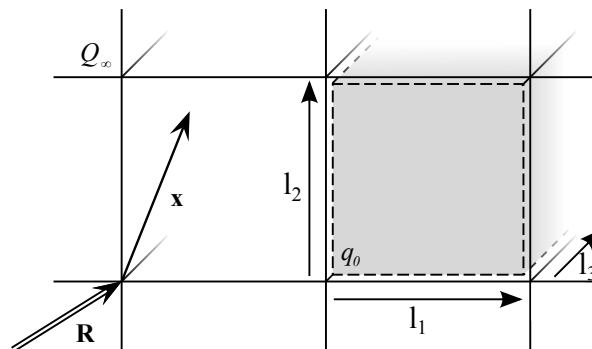


FIGURE 2.1 – Représentation microscopique des deux espaces :  $Q_\infty$  (global) et  $q_0$  (local)

Par souci de clarté, les équations gouvernant le transport réactif en milieu poreux sont rappelées. Ainsi, une espèce chimique réagissant uniquement avec la paroi du milieu dans lequel elle évolue, est gouvernée par l'équation de convection-diffusion classique

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}c - D\nabla c) = 0 \quad (2.2)$$

où  $c$  représente la concentration locale d'une espèce,  $\mathbf{v}$  la vitesse locale du fluide solvant et  $D$  la diffusion moléculaire.

L'interaction roche/fluide découle de la réaction chimique qui a lieu à la surface du solide et cette réaction est assimilée à une réaction du premier ordre. Ainsi, la condition aux parois s'écrit sous la forme

$$(\mathbf{v}c - D\nabla c) \cdot \mathbf{n} = \kappa(c - \tilde{c}) \quad \text{sur } \Gamma \quad (2.3)$$

où  $\kappa$  est la constante de vitesse de la réaction et  $\tilde{c}$  la concentration d'équilibre de la réaction.

Dans la suite, nous concentrerons notre démarche de résolution sur le déséquilibre chimique normalisé (1.6)

$$c' = \frac{c - \tilde{c}}{\langle c \rangle_0 - \tilde{c}} \quad (2.4)$$

## 2.2 Expression des moments globaux

Dans un premier temps, nous souhaitons trouver des relations fonctionnelles pour exprimer les coefficients macroscopiques recherchés en fonction des moments globaux. Par la suite, ces relations fonctionnelles serviront à lier les coefficients macroscopiques au champ de concentration.

Les moments globaux  $M_i$  sont des fonctions temporelles caractérisant le comportement global d'un système sans tenir compte de la position. Le caractère global de ces moments est à comprendre comme complémentaire d'une description locale du système, pour laquelle la position est déterminante. Historiquement, les trois premiers moments sont étudiés. Chaque moment est lié à une propriété de la répartition spatiale du soluté. Ainsi, le moment d'ordre zéro représente l'évolution temporelle de la quantité totale de soluté. De même, le moment d'ordre un correspond au déplacement du centre de masse du soluté et le moment d'ordre deux permet d'évaluer son étalement au cours du temps.

Nous choisissons de définir les moments comme l'intégration de plusieurs champs (scalaire, vectoriel et tensoriel) sur l'ensemble du domaine.

$$M_i(t) = \int_{Q_\infty} \left( \int_{q_0} w(\mathbf{x}) \mathbf{R}^i c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) d^3\mathbf{x} \right) d^3\mathbf{R} \quad (2.5)$$

La puissance du vecteur position  $\mathbf{R}^i$  représente ici une puissance au sens du produit tensoriel noté  $\otimes$ <sup>1</sup>. Au même titre que le produit matriciel, ce produit n'est pas commutatif.

La fonction de pondération  $w(\mathbf{x})$ , intervenant dans la définition des moments macroscopiques, sera définie par la suite. Pour l'instant, nous nous intéressons à la répartition macroscopique du soluté. Nous définissons le déséquilibre chimique moyen sur une maille à l'échelle macroscopique  $\bar{c}'$  comme l'intégrale sur cette maille de la concentration adimensionnée pondérée par la fonction  $w$

$$\bar{c}'(\mathbf{R}) = \int_{q_0} w(\mathbf{x}, t) c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) d^3\mathbf{x} \quad (2.6)$$

---

1.  $\mathbf{u} \otimes \mathbf{v} = \sum_{i,j} u_i v_j \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$ . Dans le cas de deux vecteurs, le produit diadique de  $\mathbf{u}$  par  $\mathbf{v}$  est également égal à  $\mathbf{u}$  multiplié par la transposée de  $\mathbf{v}$  (au sens du produit matriciel).



Ainsi (2.1) s'écrit

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{c} \bar{\mathbf{v}}^* - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla \bar{c}) + \bar{\gamma}^* \bar{c} = 0 \quad (2.7)$$

et les moments macroscopiques

$$M_i = \int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i \bar{c} d^3 \mathbf{R} \quad (2.8)$$

Nous montrerons par la suite que les coefficients macroscopiques sont indépendants du choix de la fonction de pondération.

Pour obtenir une relation générale entre les coefficients macroscopiques et les moments globaux, nous commençons par multiplier l'équation macroscopique (2.7) par  $\mathbf{R}^i$ , puis nous intégrons ce produit sur l'espace global  $Q_\infty$

$$\int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i \left[ \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{c} \bar{\mathbf{v}}^* - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla \bar{c}) + \bar{\gamma}^* \bar{c} \right] d^3 \mathbf{R} = 0 \quad (2.9)$$

Pour rappel, à l'échelle macroscopique, l'espace  $Q_\infty$  est considéré comme continu, de telle sorte que les opérateurs  $\int$  et  $\nabla$  ont un sens. L'échelle microscopique sera développée dans la section suivante, mais afin de lever toute ambiguïté sur l'opérateur différentiel  $\nabla$ , nous notons  $\nabla_R$  et  $\nabla_x$  les opérateurs différentiels agissant respectivement sur l'espace global et l'espace local, en référence aux variables d'espace choisies pour chaque espace (voir Figure 2.1). Une fois ces différents éléments définis, nous sommes en mesure de présenter (2.9) sous la forme

$$\frac{\partial M_i}{\partial t} + \underbrace{\int_{Q_\infty} \left( \mathbf{R}^i \nabla_R \cdot (\bar{c} \bar{\mathbf{v}}^* - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla_R \bar{c}) \right) d^3 \mathbf{R}}_{\Lambda_i} + \bar{\gamma}^* M_i = 0 \quad (2.10)$$

Il ne reste alors qu'à exprimer l'intégrale apparaissant dans cette expression. L'idée est d'utiliser le théorème de la divergence (aussi connu sous le nom de théorème de Green-Ostrogradski). L'Annexe A détaille le calcul nécessaire pour exprimer le contenu de l'intégrale comme la divergence d'un flux. En effet, le vecteur  $\mathbf{R}$  ne commute pas avec l'opérateur  $\nabla_R$ , car ils sont définis sur le même système de coordonnées. Toutefois, pour mener à bien cette étape, il est indispensable de faire une hypothèse supplémentaire.

Hypothèse 1 :

Nous supposons que la quantité initiale de soluté dans le domaine  $Q$ , la position de son centre de masse  $\bar{\mathbf{R}}$  et l'écart type de sa répartition  $\sigma$  représentent des quantités finies. Ces quantités sont définies par

$$Q(t) = \int_{Q_\infty} \bar{c}(t) d^3 \mathbf{R} \quad (2.11a)$$

$$\bar{\mathbf{R}}(t) = \frac{1}{Q} \int_{Q_\infty} \mathbf{R} \bar{c}(t) d^3 \mathbf{R} \quad (2.11b)$$

$$\sigma(t) = \frac{1}{Q} \int_{Q_\infty} (\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}})^2 \bar{c}(t) d^3 \mathbf{R} \quad (2.11c)$$

Autrement dit, une quantité limitée de soluté est injectée et celui-ci se déplace à une vitesse bornée.

Cette hypothèse nous permet, par le biais de l'étude des intégrales impropres, de négliger plusieurs termes intervenant dans l'expression de l'intégrale  $\Lambda_i$  que nous cherchons à évaluer. Une fois encore, les détails de ces calculs sont regroupés dans l'Annexe A. Ceci nous permet d'aboutir aux équations différentielles dont les moments globaux sont solutions

$$\frac{dM_0}{dt} + \bar{\gamma}^* M_0 = 0 \quad (2.12a)$$

$$\frac{d\mathbf{M}_1}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_1 = M_0 \bar{\mathbf{v}}^* \quad (2.12b)$$

$$\frac{d\mathbf{M}_2}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_2 = \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_1 \otimes \bar{\mathbf{v}}^* + 2M_0 \bar{\mathbf{D}}^* \quad (2.12c)$$

La résolution de ces équations différentielles nous permet d'obtenir les formes générales des moments globaux en fonction des coefficients macroscopiques

$$M_0 = \exp(-\bar{\gamma}^* t) \quad (2.13a)$$

$$\mathbf{M}_1 = (\bar{\mathbf{v}}^* t + \bar{\bar{\mathbf{B}}}^*) \exp(-\bar{\gamma}^* t) \quad (2.13b)$$

$$\mathbf{M}_2 = (\bar{\mathbf{v}}^{*2} t^2 + (2\bar{\mathbf{D}}^* + \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \bar{\bar{\mathbf{B}}}^* + \bar{\bar{\mathbf{B}}}^* \otimes \bar{\mathbf{v}}^*) t + \bar{\bar{\mathbf{F}}}^*) \exp(-\bar{\gamma}^* t) \quad (2.13c)$$

Les coefficients macroscopiques pourront alors être déterminés par identification avec l'intégrale des moments locaux (présentés dans la Section 2.3) sur  $q_0$ .

En réarrangeant les termes de ces équations, nous obtenons les expressions des coefficients macroscopiques

$$\bar{\gamma}^* = -\frac{1}{M_0} \frac{d}{dt} (M_0) \quad (2.14a)$$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{M}_1}{M_0} \right) \quad (2.14b)$$

$$\bar{\mathbf{D}}^* = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[ \frac{\mathbf{M}_2}{M_0} - \left( \frac{\mathbf{M}_1}{M_0} \right)^2 \right] \quad (2.14c)$$

On remarque que les expressions des coefficients macroscopiques dépendent uniquement de la variation temporelle des moments globaux. Or, la fonction de pondération  $w$  introduite en (2.5) est indépendante du temps. De plus, nous restreignons le choix de  $w$  en imposant que celle-ci soit continue, non nulle, positive et bornée sur  $q_0$  de manière à garantir la définition de  $\bar{\mathcal{E}}$ . Moyennant ces conditions supplémentaires sur  $w$ , le choix de cette fonction de pondération n'a pas d'incidence sur les valeurs des coefficients macroscopiques. Nous pourrions alors choisir cette fonction de pondération de façon judicieuse pour simplifier les calculs des coefficients macroscopiques. En effet, choisir  $w$  comme une fonction propre du système nous permettra d'exprimer les coefficients macroscopiques sous la forme de produits scalaires sur l'espace des fonctions.

### 2.3 Définition des moments locaux

Parallèlement aux moments globaux, nous définissons les moments locaux  $\mu_i$  représentant la sommation périodique des composantes ayant les mêmes coordonnées locales  $\mathbf{x}$

$$\mu_i(\mathbf{x}, t) = \int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) d^3 \mathbf{R} \quad (2.15)$$

Il nous est alors possible de définir les moments globaux d'une deuxième façon

$$M_i(t) = \int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i \bar{c}'(\mathbf{R}, t) d^3 \mathbf{R} = \int_{q_0} w(\mathbf{x}) \mu_i(\mathbf{x}, t) d^3 \mathbf{x} \quad (2.16)$$

C'est cette expression des moments globaux qui nous permettra dans les prochains paragraphes, d'exprimer les coefficients macroscopiques à partir du champ de concentration locale.

Cette fois-ci, repartons de la formulation locale du transport réactif (2.2) et (2.3) afin d'exprimer les équations gouvernant ces moment locaux. Ainsi, en multipliant ces équations par  $\mathbf{R}^i$  puis en intégrant le tout sur l'espace global  $Q_\infty$ , nous aboutissons à la forme générale des équations différentielles que vérifient les moments locaux  $\mu_i$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial t} + \nabla_{q_0} \cdot (\mu_i \otimes \mathbf{v} - D \nabla_{q_0} \mu_i) = 0 \quad (2.17a)$$

$$(\mu_i \otimes \mathbf{v} - D \nabla_{q_0} \mu_i) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mu_i \quad \text{sur } \Gamma \quad (2.17b)$$

Pour obtenir ce résultat, il est nécessaire de faire commuter  $\mathbf{R}^i$  avec l'opérateur différentiel  $\nabla_{q_0}$ . Une telle opération est possible car les termes à commuter opèrent sur des systèmes de coordonnées indépendants par construction des espaces  $q_0$  et  $Q_\infty$ .

Il est important de noter que certaines quantités ne sont pas périodiques même si le milieu poreux considéré l'est du fait de leurs dépendances en  $\mathbf{R}$ . Prenons l'exemple de  $\boldsymbol{\mu}_1$  ( $\mu_0$  est périodique car indépendant de  $\mathbf{R}$ ). Le champ de concentration étant périodique, on a  $c'(\mathbf{R} - \mathbf{l}_j, \mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) = c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t)$ . En multipliant cette équation par  $\mathbf{R}^* \equiv \mathbf{R} - \mathbf{l}_j$  puis en intégrant sur  $Q_\infty$ , on obtient

$$\begin{aligned} \int_{Q_\infty} (\mathbf{R} - \mathbf{l}_j) c'(\mathbf{R} - \mathbf{l}_j, \mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) d^3 \mathbf{R} &= \int_{Q_\infty} (\mathbf{R} - \mathbf{l}_j) c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) d^3 \mathbf{R} \\ \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) &= \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) - \mathbf{l}_j \mu_0(\mathbf{x}, t) \end{aligned}$$

Ainsi, la différence des valeurs de  $\boldsymbol{\mu}_1$  entre deux faces opposées de  $q_0$  n'est pas nulle.

L'étude approfondie des conditions aux frontières nous permet alors d'obtenir les relations suivantes (Brenner, 1980) (cf. Annexe A pour plus de détails)

$$\llbracket \mu_0 \rrbracket = 0 \quad \llbracket \nabla_{q_0} \mu_0 \rrbracket = 0 \quad (2.18a)$$

$$\llbracket \boldsymbol{\mu}_1 \rrbracket = - \llbracket \mu_0 \mathbf{x} \rrbracket \quad \llbracket \nabla_{q_0} \boldsymbol{\mu}_1 \rrbracket = - \llbracket \nabla_{q_0} (\mu_0 \mathbf{x}) \rrbracket \quad (2.18b)$$

$$\llbracket \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket = \llbracket \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \otimes \boldsymbol{\mu}_1}{\mu_0} \rrbracket \quad \llbracket \nabla_{q_0} \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket = \llbracket \nabla_{q_0} \left( \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \otimes \boldsymbol{\mu}_1}{\mu_0} \right) \rrbracket \quad (2.18c)$$

où  $\llbracket a \rrbracket = a(\mathbf{x} + \mathbf{l}_j) - a(\mathbf{x})$  représente le *saut* qu'effectue une grandeur d'une maille à sa voisine.

Ceci constitue les conditions aux limites vérifiées par chaque moment local.

## 2.4 Détermination des coefficients macroscopiques

Une première analyse des conditions aux limites (2.18) permet de comprendre la nécessité de résoudre les moments locaux dans l'ordre. Les moments globaux pourront alors être déduits des moments locaux par intégration sur l'espace local. Enfin, nous utiliserons les expressions (2.12), (2.13) et (2.14) pour évaluer les coefficients macroscopiques.

Intéressons-nous tout d'abord à la détermination de  $\mu_0$  qui vérifie le système

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial t} + \mathcal{L}_{q_0}(\mu_0) = 0 \quad (2.19a)$$

$$\mathcal{I}_{q_0}(\mu_0) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mu_0 \quad \text{sur } \Gamma \quad (2.19b)$$

$$[[\mu_0]] = 0, \quad \left[ \left[ \nabla_{q_0} \mu_0 \right] \right] = 0 \quad (2.19c)$$

où  $\mathcal{L}_{q_0}$  et  $\mathcal{I}_{q_0}$  sont des opérateurs différentiels définis par

$$\mathcal{L}_{q_0}(u) = \nabla_{q_0} \cdot (u \otimes \mathbf{v} - D \nabla_{q_0} u) \quad (2.20a)$$

$$\mathcal{I}_{q_0}(u) = (u \otimes \mathbf{v} - D \nabla_{q_0} u) \quad (2.20b)$$

Nous cherchons une solution de  $\mu_0$  sous la forme d'une somme de fonctions exponentielles en temps

$$\mu_0(\mathbf{x}, t) = \sum_{i \in \mathbb{N}} \mathcal{X}_i(\mathbf{x}) \exp(-\lambda_i t) \quad (2.21)$$

Cette écriture revient à décomposer les variations spatiales et temporelles de  $\mu_0$ . En remplaçant cette décomposition dans le système (2.19), nous nous rendons compte que le problème à résoudre s'apparente à la recherche des valeurs propres et fonctions propres associées de l'opérateur  $\mathcal{L}_{q_0}$ . Aussi, chaque  $\mathcal{X}_i$  est une fonction propre associée à la valeur propre  $\lambda_i$ . Ces inconnues sont solutions du système

$$(\mathcal{L}_{q_0} - \lambda)(\mathcal{X}) = 0 \quad (2.22a)$$

$$\mathcal{I}_{q_0}(\mathcal{X}) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mathcal{X} \quad \text{sur } \Gamma \quad (2.22b)$$

$$[[\mathcal{X}]] = 0, \quad \left[ \left[ \nabla_{q_0} \mathcal{X} \right] \right] = 0 \quad (2.22c)$$

Cependant, notre opérateur n'est pas auto-adjoint<sup>2</sup> au sens du produit scalaire  $\langle \cdot, \cdot \rangle_{q_0}$ <sup>3</sup> à cause du terme convectif contenu dans  $\mathcal{L}_{q_0}$  (Shapiro et Brenner, 1988). Les solutions du problème adjoint sont alors primordiales pour résoudre les moments microscopiques. La nécessité de la résolution d'un tel problème sera justifiée a posteriori par l'intervention des solutions du problème

2. pour tout  $a$  et  $b$  vérifiant (2.22b) et (2.22c),  $\langle \mathcal{L}_{q_0}(a), b \rangle_{q_0} = \langle a, \mathcal{L}_{q_0}(b) \rangle_{q_0}$

3. le produit scalaire utilisé ici est de la forme  $\langle A, B \rangle_{q_0} = \int_{q_0} AB d^3 \mathbf{x}$

adjoint ( $\mathcal{Y}$ ) dans l'expression de  $\bar{\mathbf{v}}^*$  et  $\bar{\mathbf{D}}^*$ . Ce problème adjoint s'écrit de la façon suivante

$$\left(\mathcal{Q}_{q_0} - \tilde{\lambda}\right)(\mathcal{Y}) = 0 \quad (2.23a)$$

$$-D\nabla_{q_0} \mathcal{Y} \cdot \mathbf{n} = \kappa \mathcal{Y} \quad \text{sur } \Gamma \quad (2.23b)$$

$$\llbracket \mathcal{Y} \rrbracket = 0, \quad \llbracket \nabla_{q_0} \mathcal{Y} \rrbracket = 0 \quad (2.23c)$$

avec  $\mathcal{Q}_{q_0}$  défini par (Morse et Feshbach, 1953)

$$\mathcal{Q}_{q_0}(u) = \nabla_{q_0} \cdot (-u \otimes \mathbf{v} - D\nabla_{q_0} u) \quad (2.24)$$

Remarque : Le caractère adjoint des opérateurs  $\mathcal{L}_{q_0}$  et  $\mathcal{Q}_{q_0}$  peut être démontré en évaluant la quantité suivante pour  $a$  et  $b$  quelconques

$$\Delta(a,b) = \langle \mathcal{L}_{q_0}(a), b \rangle_{q_0} - \langle a, \mathcal{Q}_{q_0}(b) \rangle_{q_0} \quad (2.25)$$

La forme particulièrement adaptée de  $\mathcal{Q}_{q_0}$  nous permet d'appliquer le théorème de la divergence pour nous ramener à la forme suivante

$$\Delta(a,b) = \int_{\delta q_0 \cup \Gamma} \left( b \mathcal{J}_{q_0}(a) + a D\nabla_{q_0} b \right) \cdot d^2 \mathbf{s} \quad (2.26)$$

On remarque alors que, si  $a$  et  $b$  vérifient respectivement les conditions aux parois (2.22b) et (2.23b), la partie de l'intégrale (2.26) référant à  $\Gamma$  s'annule. De plus, si  $a$  et  $b$  sont périodiques sur  $q_0$  ((2.22c) et (2.23c)), alors  $\Delta(a,b) = 0$ . Les systèmes présentés plus haut sont donc bien adjoints l'un de l'autre.

L'étude conjointe des problèmes aux valeurs propres (2.22) et (2.23) nous permet de déduire certaines propriétés pour ces valeurs propres ainsi que pour les fonctions propres qui leur sont associées (Courant et Hilbert, 1954, Morse et Feshbach, 1953, Shapiro et Brenner, 1986)

1. les spectres  $\{\lambda_i\}$  et  $\{\tilde{\lambda}_i\}$  sont conjugués. En particulier, dans le cas de phénomènes ne faisant intervenir que des coefficients réels, ces deux spectres sont réels et confondus.
2. La partie réelle de chaque spectre admet une limite inférieure. Nous numérotions ces valeurs propres par parties réelles croissantes. De plus,  $\lambda_0$  est toujours réelle. On notera alors  $\mathcal{X}_0$  et  $\mathcal{Y}_0$  le couple de fonctions propres associées à  $\lambda_0$ . De plus ces fonctions propres ne changent pas de signe sur  $q_0$ .
3. Les fonctions propres  $\{\mathcal{X}_i\}$  et  $\{\mathcal{Y}_i\}$  sont orthogonales. Après normalisation, cela se traduit par

$$\langle \mathcal{X}_i, \mathcal{Y}_j \rangle_{q_0} = \delta_{ij} \quad (i,j) \in \mathbb{N}^2 \quad (2.27)$$

où  $\delta_{ij}$  est ici le symbole de Kronecker (valant 1 si  $i = j$ , 0 sinon).

### 2.4.1 Résolution de $\mu_0$ et expression de $\bar{\gamma}^*$

*Hypothèse 2 :*

Nous nous plaçons à partir de maintenant en régime asymptotique. Nous supposons qu'aux temps longs, pour chaque quantité, seule la composante relaxant le plus lentement au cours du temps a une influence sur le système.

En pratique, seul le premier terme de la décomposition de  $\mu_0$  est considéré comme influant sur le comportement de la réaction en régime asymptotique. En effet, aux temps suffisamment longs, le système sera conditionné par la fonction propre dont la valeur propre associée est la plus faible (par convention  $\lambda_0$ )

$$\mu_0 = a_0 \mathcal{X}_0(\mathbf{x}) \exp(-\lambda_0 t)(1 + exp) \quad (2.28)$$

où  $exp$  est un terme tendant vers zéro quand  $t$  tend vers l'infini (négligeable aux temps longs). Dans notre cas,  $exp \sim \exp(-t/\tau_{asy})$  avec  $\tau_{asy} = (\lambda_1 - \lambda_0)^{-1}$  le temps caractéristique de l'établissement du régime asymptotique.

Maintenant que nous connaissons  $\mu_0$ , il nous faut le relier au champ de déséquilibre chimique et au moment global  $M_0$ . Comme le milieu poreux est périodique,  $\mu_0$  et  $c'$  sont égales pendant le régime asymptotique. En effet, aux temps suffisamment longs, toutes les cellules unités ont la même répartition du champ de concentration, du fait de la périodicité du milieu étudié. Par normalisation du champ de concentration, la valeur du coefficient de normalisation de  $\mu_0$  vaut

$$a_0 = \left( \int_{q_0} \mathcal{X}_0(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} \right)^{-1} \quad (2.29)$$

De plus, pour exprimer le moment global  $M_0$  à partir de  $\mu_0$ , il nous faut choisir une fonction de pondération. Par commodité, nous choisissons  $w(\mathbf{x}) = \mathcal{Y}_0(\mathbf{x})$  qui est bien bornée, positive non nulle et continue grâce aux propriétés des fonctions propres énoncées précédemment. Ceci nous permet d'évaluer facilement l'intégrale sur le volume  $q_0$  grâce à (2.27). Ainsi,  $M_0$  s'écrit de la façon suivante

$$M_0 = \langle \mu_0, \mathcal{Y}_0 \rangle_{q_0} = a_0 \underbrace{\langle \mathcal{X}_0, \mathcal{Y}_0 \rangle_{q_0}}_{=1} \exp(-\lambda_0 t)(1 + exp) \quad (2.30)$$

La substitution de cette expression dans l'équation (2.14a) nous donne directement

$$\bar{\gamma}^* = \lambda_0 \quad (2.31)$$

### 2.4.2 Résolution de $\mu_1$ et expression de $\bar{\nu}^*$

Afin de nous affranchir de la résolution de l'équation (2.17a) pour  $i = 1$ , nous cherchons  $\mu_1$  sous une forme analogue à celle de  $\mathbf{M}_1$  (2.13)

$$\mu_1 = (\mathbf{A}t + \mathbf{B}) \exp(-\lambda_0 t)(1 + exp) \quad (2.32)$$

où  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$ , sont deux tenseurs d'ordre 1 ne dépendant que des variables d'espaces  $\mathbf{x}$  de  $q_0$ .

Remarque : Bien qu'ils vérifient les mêmes équations locales,  $\boldsymbol{\mu}_1$  diffère de  $\mu_0$  puisque leurs conditions aux limites sont différentes :  $\llbracket \mu_0 \rrbracket \neq \llbracket \boldsymbol{\mu}_1 \rrbracket$ .

En remplaçant les écritures asymptotiques de  $\mu_0$  et  $\boldsymbol{\mu}_1$  aux temps longs dans l'expression (2.17a), on arrive au système suivant d'équations

$$\begin{aligned} \mathbf{A} + \left( \mathcal{L}_{q_0}(\mathbf{B}) - \lambda_0 \mathbf{B} \right) + \left( \mathcal{L}_{q_0}(\mathbf{A}) - \lambda_0 \mathbf{A} \right) t &= 0 \\ \mathcal{J}_{q_0}(\mathbf{A}t + \mathbf{B}) \cdot \mathbf{n} &= \kappa(\mathbf{A}t + \mathbf{B}) \quad \text{sur } \Gamma \\ \llbracket \mathbf{A}t + \mathbf{B} \rrbracket &= -\mathcal{X}_0 \llbracket \mathbf{x} \rrbracket \end{aligned}$$

Par identification terme à terme des deux polynômes en  $t$ , on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{L}_{q_0}(\mathbf{A}) - \lambda_0 \mathbf{A} = 0 \\ \mathcal{J}_{q_0}(\mathbf{A}) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mathbf{A} \quad \text{sur } \Gamma \\ \llbracket \mathbf{A} \rrbracket = 0 \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{L}_{q_0}(\mathbf{B}) - \lambda_0 \mathbf{B} = -\mathbf{A} \\ \mathcal{J}_{q_0}(\mathbf{B}) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mathbf{B} \quad \text{sur } \Gamma \\ \llbracket \mathbf{B} \rrbracket = -\mathcal{X}_0 \llbracket \mathbf{x} \rrbracket \end{array} \right. \quad (2.33)$$

Le premier système nous permet d'écrire, par définition de la base de fonctions propres, que  $\mathbf{A}$  est proportionnel à  $\mathcal{X}_0$  (suivant  $q_0$ ). Autrement dit,  $\mathbf{A} = \mathcal{X}_0 \mathbf{U}$  où  $\mathbf{U}$  est un vecteur constant sur  $q_0$ . De plus, en gardant la même fonction de pondération que pour  $\mu_0$ , le moment global  $\mathbf{M}_1$  s'écrit  $\mathbf{M}_1 = \langle \boldsymbol{\mu}_1, \mathcal{Y}_0 \rangle_{q_0}$ . En remplaçant cette expression associée à (2.32) dans (2.13b), il nous est possible de déterminer entièrement  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{A} = \mathcal{X}_0 \bar{\mathbf{v}}^* \quad (2.34)$$

Nous aboutissons alors à la forme de  $\boldsymbol{\mu}_1$  suivante

$$\boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) = (\mathcal{X}_0(\mathbf{x}) \bar{\mathbf{v}}^* t + \mathbf{B}(\mathbf{x})) \exp(-\lambda_0 t) \quad (2.35)$$

En substituant cette expression dans le système d'équations définissant  $\boldsymbol{\mu}_1$  ((2.17a) et (2.17b) pour  $i = 1$ ), nous en déduisons le système d'équations gouvernant le champ vectoriel  $\mathbf{B}$

$$\left( \mathcal{L}_{q_0} - \lambda_0 \right) (\mathbf{B}) = -\mathcal{X}_0 \bar{\mathbf{v}}^* \quad (2.36a)$$

$$\mathcal{J}(\mathbf{B}) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mathbf{B} \quad \text{sur } \Gamma \quad (2.36b)$$

$$\llbracket \mathbf{B} \rrbracket = -\mathcal{X}_0 \llbracket \mathbf{x} \rrbracket, \quad \llbracket \nabla_{q_0} \mathbf{B} \rrbracket = -\llbracket \mathbf{x} \rrbracket \otimes \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0 \quad (2.36c)$$

Bien que ce système semble complexe à résoudre (second membre non constant dans (2.36a) et conditions aux limites non périodiques (2.36c)), celui-ci permet de résoudre  $\bar{\mathbf{v}}^*$ . En effet, en faisant le produit scalaire de l'équation générale de  $\mathbf{B}$  (2.36a) avec les fonctions propres du système adjoint  $\mathcal{Y}_i$ , nous obtenons l'équation suivante

$$\left\langle \left( \mathcal{L}_{q_0} - \lambda_0 \right) \mathbf{B}, \mathcal{Y}_i \right\rangle_{q_0} = -\bar{\mathbf{v}}^* \underbrace{\langle \mathcal{X}_0, \mathcal{Y}_i \rangle_{q_0}}_{\delta_{0i}} \quad (2.37)$$

Afin d'exprimer le premier membre de l'équation (le résultat du second membre étant évident), nous utilisons l'opérateur  $\Delta(\cdot, \cdot)$  défini en (2.25)

$$\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) = \left\langle \left( \mathcal{L}_{q_0} - \lambda_0 \right) (\mathbf{B}), \mathcal{Y}_i \right\rangle_{q_0} - \left\langle \mathbf{B}, \left( \mathcal{Q}_{q_0} - \lambda_0 \right) (\mathcal{Y}_i) \right\rangle_{q_0} \quad (2.38)$$

En effet, il semble plus facile d'exprimer  $\mathcal{Q}_{q_0}(\mathcal{Y}_i)$  (qui vaut  $\lambda_i \mathcal{Y}_i$  par définition de la fonction propre) que  $\mathcal{L}_{q_0}(\mathbf{B})$ . Or,  $\mathbf{B}$  n'est pas périodique, donc  $\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) \neq 0$ .

En faisant intervenir les conditions aux limites de la maille unité pour le champ  $\mathbf{B}$  (cf Annexe A pour plus de détails), nous sommes en mesure d'écrire

$$\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) = - \int_{q_0} \left( \mathcal{Y}_i \mathcal{X}_0 \mathbf{v} - \mathcal{Y}_i D \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0 + \mathcal{X}_0 D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_i \right) d^3 \mathbf{x} \quad (2.39)$$

Pour  $i = 0$ , le produit scalaire  $\langle \mathcal{X}_0, \mathcal{Y}_0 \rangle_{q_0}$  de (2.37) vaut 1 et l'on obtient l'expression de  $\bar{\mathbf{v}}^*$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \int_{q_0} \left( \mathcal{Y}_0 \mathcal{X}_0 \mathbf{v} - \mathcal{Y}_0 D \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0 + \mathcal{X}_0 D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_0 \right) d^3 \mathbf{x} \quad (2.40)$$

Inversement, pour  $i \neq 0$ , on obtient les coefficients intervenant dans la décomposition de  $\mathbf{B}$  suivant la base propre des  $\mathcal{X}_i$ . Il est à noter que le premier terme de la décomposition de  $\mathbf{B}$  reste indéterminé (on le note  $\mathbf{B}_0$ )

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \mathcal{X}_0 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\sigma_j}{\lambda_j - \lambda_0} \mathcal{X}_j \quad (2.41a)$$

$$\sigma_j = \int_{q_0} \left( \mathcal{Y}_j \mathcal{X}_0 \mathbf{v} - \mathcal{Y}_j D \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0 + \mathcal{X}_0 D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_j \right) d^3 \mathbf{x} \quad (2.41b)$$

Pour des raisons de lisibilité, nous définissons  $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / \mathcal{X}_0$  de sorte que le moment  $\boldsymbol{\mu}_1$  s'écrive

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \mathcal{X}_0(\mathbf{x}) \left( \bar{\mathbf{v}}^* t + \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{x}) \right) \exp(-\lambda_0 t) \quad (2.42)$$

### 2.4.3 Résolution de $\boldsymbol{\mu}_2$ et expression de $\bar{\mathbf{D}}^*$

Nous employons une démarche totalement différente pour déterminer une expression fonctionnelle de  $\bar{\mathbf{D}}^*$ . Grâce à ce raisonnement,  $\boldsymbol{\mu}_2$  n'a pas besoin d'être entièrement explicité. Nous prenons le produit scalaire de l'équation générale de  $\boldsymbol{\mu}_2$  avec  $\mathcal{Y}_0$  de façon à faire apparaître dès maintenant les moments globaux  $\mathbf{M}_2$

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0 \rangle_{q_0}}_{\mathbf{M}_2} + \left\langle \mathcal{L}_{q_0}(\boldsymbol{\mu}_2), \mathcal{Y}_0 \right\rangle_{q_0} = 0 \quad (2.43)$$

Nous utilisons une nouvelle fois l'opérateur  $\Delta(\cdot, \cdot)$  dans le but de simplifier le produit scalaire difficile à expliciter. Pour ce faire, nous évaluons la quantité  $\Delta(\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0)$

$$\Delta(\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0) = \left\langle \mathcal{L}_{q_0}(\boldsymbol{\mu}_2), \mathcal{Y}_0 \right\rangle_{q_0} - \underbrace{\left\langle \boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Q}_{q_0}(\mathcal{Y}_0) \right\rangle_{q_0}}_{=\lambda_0 \mathbf{M}_2} \quad (2.44)$$



L'équation (2.43) devient alors

$$\frac{d\mathbf{M}_2}{dt} + \lambda_0 \mathbf{M}_2 = -\Delta(\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0) \quad (2.45)$$

L'enjeu est alors d'évaluer la quantité  $\Delta(\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0)$  puis de l'identifier avec l'expression (2.12c). En remplaçant l'expression (2.13b) de  $\mathbf{M}_1$  dans (2.12c), il est possible d'exprimer le second membre de (2.12c) de la façon suivante

$$\Delta((\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0) = (\boldsymbol{\chi}t + \boldsymbol{\beta}) \exp(-\lambda_0 t) \quad (2.46)$$

où  $\boldsymbol{\chi}$  et  $\boldsymbol{\beta}$  sont des tenseurs constants à déterminer. Dans cette décomposition, seul  $\boldsymbol{\beta}$  est nécessaire à la détermination de  $\bar{\mathbf{D}}^*$ . En effet, le détail du calcul précédent nous permet d'exprimer  $\boldsymbol{\beta}$  sous la forme

$$\boldsymbol{\beta} = 2\bar{\mathbf{D}}^* + \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \bar{\mathbf{B}}^* + \bar{\mathbf{B}}^* \otimes \bar{\mathbf{v}}^* \quad (2.47)$$

Aussi, nous attacherons une attention particulière aux termes directement proportionnels à  $\exp(-\lambda_0 t)$ .

Comme  $\mathcal{Y}_0$  et  $\boldsymbol{\mu}_2$  vérifient respectivement les conditions aux parois (2.22b) et (2.23b), le domaine d'intégration dans l'expression de  $\Delta(\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0)$  se limite aux frontières de la cellule unité  $\delta q_0$ . Ce qui nous donne

$$\Delta(\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0) = \int_{\delta q_0} (\mathcal{Y}_0 \mathbf{v} \otimes \boldsymbol{\mu}_2 - \mathcal{Y}_0 D \nabla_{q_0} \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_2 D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_0) \cdot d^2 \mathbf{s} \quad (2.48)$$

Cette intégrale peut s'écrire en fonction des sauts de  $\boldsymbol{\mu}_2$  ( $\mathcal{Y}_0$  étant périodique par définition, son saut est nul)

$$\Delta(\boldsymbol{\mu}_2, \mathcal{Y}_0) = \frac{1}{2} \int_{\delta q_0} (\mathcal{Y}_0 \mathbf{v} \otimes \llbracket \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket - \mathcal{Y}_0 D \llbracket \nabla_{q_0} w \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket + \llbracket \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_0) \cdot d^2 \mathbf{s} \quad (2.49)$$

D'après (2.18c), les sauts de  $\boldsymbol{\mu}_2$  dépendent exclusivement de  $\boldsymbol{\mu}_1$ . Ainsi, comme nous connaissons entièrement  $\boldsymbol{\mu}_1$ , il nous est possible d'explicitier ces sauts

$$\llbracket \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket = \left\{ \llbracket \bar{\mathbf{v}}^* t \rrbracket + (\bar{\mathbf{v}}^* \otimes \llbracket \hat{\mathbf{B}} \rrbracket + \llbracket \hat{\mathbf{B}} \rrbracket \otimes \bar{\mathbf{v}}^*) t + \llbracket \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \rrbracket \right\} \mathcal{X}_0 \exp(-\lambda_0 t) \quad (2.50a)$$

$$\llbracket \nabla_{q_0} \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket = \llbracket \nabla_{q_0} \left( \mathcal{X}_0 (\bar{\mathbf{v}}^* t + \hat{\mathbf{B}})^2 \right) \rrbracket \exp(-\lambda_0 t) \quad (2.50b)$$

Nous incorporons ces expressions dans (2.49). En sélectionnant uniquement les termes en  $\exp(-\lambda_0 t)$ , nous arrivons à l'expression suivante de  $\boldsymbol{\beta}$

$$\boldsymbol{\beta} = -\frac{1}{2} \int_{\delta q_0} (\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_0 \mathbf{v} \otimes \llbracket \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \rrbracket - \mathcal{Y}_0 D \llbracket \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0 \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \rrbracket + \mathcal{X}_0 \llbracket \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \rrbracket D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_0) \cdot d^2 \mathbf{s} \quad (2.51)$$

Après utilisation du théorème de la divergence,  $\boldsymbol{\beta}$  s'écrit sous la forme

$$\boldsymbol{\beta} = - \int_{q_0} \nabla \cdot \left[ \mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_0 (\mathbf{v} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} - D \nabla_{q_0} (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}})) + D \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} (\mathcal{X}_0 \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_0 - \mathcal{Y}_0 \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0) \right] d^3 \mathbf{x} \quad (2.52)$$

Après un calcul différentiel long et fastidieux (détaillé en Annexe A), nous arrivons à une formulation de  $\beta$  facile d'utilisation

$$\beta = 2_{\text{sym}}(\bar{\mathbf{B}}^* \otimes \bar{\mathbf{v}}^*) + 2 \int_{q_0} D \mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_0^t (\nabla_{q_0} \hat{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla_{q_0} \hat{\mathbf{B}}) d^3 \mathbf{x} \quad (2.53)$$

Pour finir, il suffit alors de remplacer cette expression de  $\beta$  dans (2.47) pour obtenir enfin une expression de  $\bar{\mathbf{D}}^*$

$$\bar{\mathbf{D}}^* = D \int_{q_0} \mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_0^t (\nabla_{q_0} \hat{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla_{q_0} \hat{\mathbf{B}}) d^3 \mathbf{x} \quad (2.54)$$

Nous avons ainsi pu déterminer une expression analytique des coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif pour tous les milieux poreux périodiques. Ces formulations peuvent être appliquées directement soit analytiquement pour des géométries simples pour lesquelles il existe une solution analytique au problème de transport réactif, soit numériquement sur des géométries complexes en utilisant l'approche des volumes finis pour résoudre les équations (2.22) et (2.23) (Edwards *et al.*, 1993).

Comme présenté en introduction, nous avons choisi l'approche réseau de pores pour représenter la structure d'un milieu poreux. Cette schématisation permet d'utiliser des géométries simples comme élément de base constituant le réseau (les nœuds peuvent être assimilés à des sphères et les connexions à des tubes capillaires). Ainsi, nous pourrions nous servir des solutions analytiques établies sur les géométries élémentaires constituant le réseau de pores pour résoudre le transport réactif au sein d'un tel modèle.

## 2.5 Application à trois géométries élémentaires

Il existe certaines géométries pour lesquelles le système regroupant (2.2) et (2.3) peut être résolu de façon analytique. Nous prenons l'exemple du transport réactif entre deux plaques parallèles, le long d'un tube capillaire infini et à l'intérieur d'une sphère fermée.

Ces géométries ont la particularité de posséder un système de coordonnées dans lequel l'équation (2.2) est unidimensionnelle. La démarche de résolution étant sensiblement la même d'une géométrie élémentaire à une autre, seul le cas du tube capillaire est détaillé. Les disparités spécifiques aux plaques parallèles et à la sphère fermée sont résumées sous la forme d'un tableau comparatif avec le tube capillaire.

### 2.5.1 Champ de concentration

La résolution du champ de vitesse gouvernée par les équations (1.8a-c) permet de retrouver la solution de Poiseuille pour l'écoulement laminaire d'un fluide newtonien

$$\mathbf{v}(\rho) = 2\bar{v} \left( 1 - \frac{\rho^2}{r^2} \right) \mathbf{u}_z \quad \text{avec} \quad \bar{v} = -\frac{r^2}{8\mu} \frac{dP}{dz} \quad (2.55)$$

où  $r$  est le rayon du tube,  $\mathbf{u}_z$  la direction du tube,  $\rho$  la coordonnée radiale,  $\mu$  la viscosité du fluide et  $\frac{dP}{dz}$  le gradient de pression appliqué au fluide.

De même, le champ de concentration est indépendant de  $z$ , coordonnée longitudinale (car le

tube est infini) et de  $\theta$ , coordonnée orthonormale (géométrie de révolution). L'équation (2.2) se simplifie alors en

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial c}{\partial \rho} \right) = 0 \quad (2.56)$$

Nous cherchons alors une solution à cette équation sous la forme d'une somme d'exponentielles temporelles

$$c'(\rho, t) = \sum_{i \in \mathbb{N}} \mathcal{X}_i(\rho) \exp(-\lambda_i t) \quad (2.57)$$

où  $c'(\rho, t)$  est le déséquilibre chimique local.

Après substitution de cette décomposition dans (2.56) et adimensionnement, l'équation à résoudre pour chaque  $\mathcal{X}_i$  est une équation différentielle du second ordre

$$\frac{1}{\rho'} \frac{d}{d\rho'} \left( \rho' \frac{d\mathcal{X}_i}{d\rho'} \right) + \frac{\lambda_i r^2}{D} \mathcal{X}_i(\rho') = 0 \quad (2.58)$$

La solution générale de ce type d'équation est une combinaison linéaire des fonctions de Bessel de première et de seconde espèce (couramment notées  $J_0$  et  $Y_0$  respectivement). Toutefois,  $Y_0$  n'est pas continue en 0, ce qui est incompatible avec la continuité du champ de concentration au sein du tube capillaire. Ainsi, chaque fonction  $\mathcal{X}_i$  peut s'écrire sous la forme

$$\mathcal{X}_i(\rho') = a J_0(\omega_i \rho') \quad (2.59)$$

où  $\omega_i$  est un facteur sans dimension, lié à  $\lambda_i$ . En effet, en substituant (2.59) dans (2.58), on obtient

$$\lambda_i = \frac{D \omega_i^2}{r^2} \quad (2.60)$$

De même, en substituant la décomposition de  $c'$  dans l'expression de la condition à la paroi (2.3), on obtient une relation entre  $\omega_i$  et  $PeDa$

$$\frac{\omega_i J_1(\omega_i)}{J_0(\omega_i)} = \frac{\kappa r}{D} = PeDa \quad (2.61)$$

Nous cherchons les solutions positives à cette équation en les numérotant par ordre croissant. Comme cette équation n'admet pas de solution analytique simple, une évaluation numérique est indispensable.

Pour des raisons de simplicité de calcul, une forme normalisée des fonctions  $\mathcal{X}_i$  peut être définie de telle sorte que la valeur moyenne de ces fonctions soit égale à 1 sur une section du capillaire. Dans ce cas, les fonctions normalisées notées  $\mathcal{X}'_i$  s'écrivent

$$\mathcal{X}'_i(\rho') = \frac{\omega_i^2}{2PeDa} \frac{J_0(\omega_i \rho')}{J_0(\omega_i)} \quad (2.62)$$

Or, comme nous l'avons vu auparavant, nous cherchons à résoudre le transport réactif en régime asymptotique. De plus, seul le premier terme de la décomposition du déséquilibre chimique (2.57) est représentatif du comportement du soluté (les autres termes de cette décomposition sont négligeables aux temps longs). Ainsi, le déséquilibre chimique d'une espèce soumise à une réaction de surface au sein d'un tube capillaire, s'écrit après normalisation

$$c'(\rho, t) \approx \frac{\omega_i^2}{2PeDa} \frac{J_0(\omega_i \rho')}{J_0(\omega_i)} \exp(-\lambda_0 t) \quad (2.63)$$

Ce raisonnement peut être appliqué de la même façon à un écoulement réactif entre deux plaques parallèles ou à une réaction au sein d'une sphère fermée soumise à la diffusion. Dans ce cas, les résultats principaux de cette démarche sont regroupés dans le tableau 2.1. Les profils de répartition du soluté au sein de ces géométries ne dépend alors que de  $PeDa$ . Une représentation graphique de ces profils en fonction de  $PeDa$  et de la géométrie est proposée dans la Figure 2.2.

		plaques parallèles	sphère fermée
Problème (2.58)	local	$\frac{d^2 \mathcal{X}}{dy^2} + \frac{\lambda h^2}{D} \mathcal{X} = 0$	$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{d\mathcal{X}}{d\rho} \right) + \frac{\lambda R^2}{D} \mathcal{X} = 0$
Condition à la paroi (2.3)		$\frac{d\mathcal{X}}{dy} + PeDa \mathcal{X} = 0$ pour $y = \pm h$	$\frac{d\mathcal{X}}{d\rho} + PeDa \mathcal{X} = 0$ pour $\rho = R$
Solution (2.59)	générale	$c'(y, t) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \cos\left(\omega_i \frac{y}{h}\right) e^{(-\lambda_i t)}$	$c'(\rho, t) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \text{sinc}\left(\omega_i \frac{\rho}{R}\right) e^{(-\lambda_i t)}$
Détermination des $\omega_i$ (2.61)		$\omega_i \tan \omega_i = \frac{\kappa h}{D} = PeDa$	$1 - \frac{\omega_i}{\tan \omega_i} = \frac{\kappa R}{D} = PeDa$
Solution normalisée en régime asymptotique (2.62)		$\mathcal{X}'_0(y) = \frac{\omega_0^2}{PeDa} \frac{\cos(\omega_0 y/h)}{\cos(\omega_0)}$	$\mathcal{X}'_0(\rho) = \frac{\omega_0^2}{3PeDa} \frac{\text{sinc}(\omega_0 \rho/R)}{\text{sinc}(\omega_0)}$

TABLE 2.1 – Résumé de la résolution analytique du transport réactif entre deux plaques parallèles de demi-hauteur  $h$  et au sein d'une sphère de rayon  $R$ .  $\mathcal{X}$  est le profil transversal normalisé du déséquilibre chimique en régime asymptotique.

### 2.5.2 Détermination des coefficients macroscopiques

Une fois le champ de concentration déterminé, il est possible de reprendre les résultats issus de la théorie des moments afin d'exprimer les coefficients macroscopiques du transport réactif dans un tube capillaire  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{D}^*$ . Il est à noter que le cas d'un écoulement réactif entre deux plaques parallèles peut être résolu de la même manière que le tube capillaire. En revanche, les notions de vitesse macroscopique et de dispersion n'ont pas de sens dans le cas d'une sphère fermée. En effet, le champ de vitesse au sein d'une telle géométrie est nul et la dispersion est réduite à la diffusion moléculaire de l'espèce.

Dans le cas du tube capillaire, nous considérons que le domaine local ( $q_0$  pour reprendre les notations introduites sur la Figure 2.1) est une section du cylindre étudié. De même, le domaine global ( $Q_\infty$ ) est défini par l'axe du tube.

Compte tenu de ces définitions, la notation des fonctions propres  $\mathcal{X}_i$  définie en (2.21) est équivalente à la définition (2.57). De plus, le problème (2.17b-b) est auto-adjoint. Dès lors, les familles de fonctions propres  $\{\mathcal{X}_i\}$  et  $\{\mathcal{Y}_i\}$  sont confondues (Zettl, 2005). Nous pouvons déduire

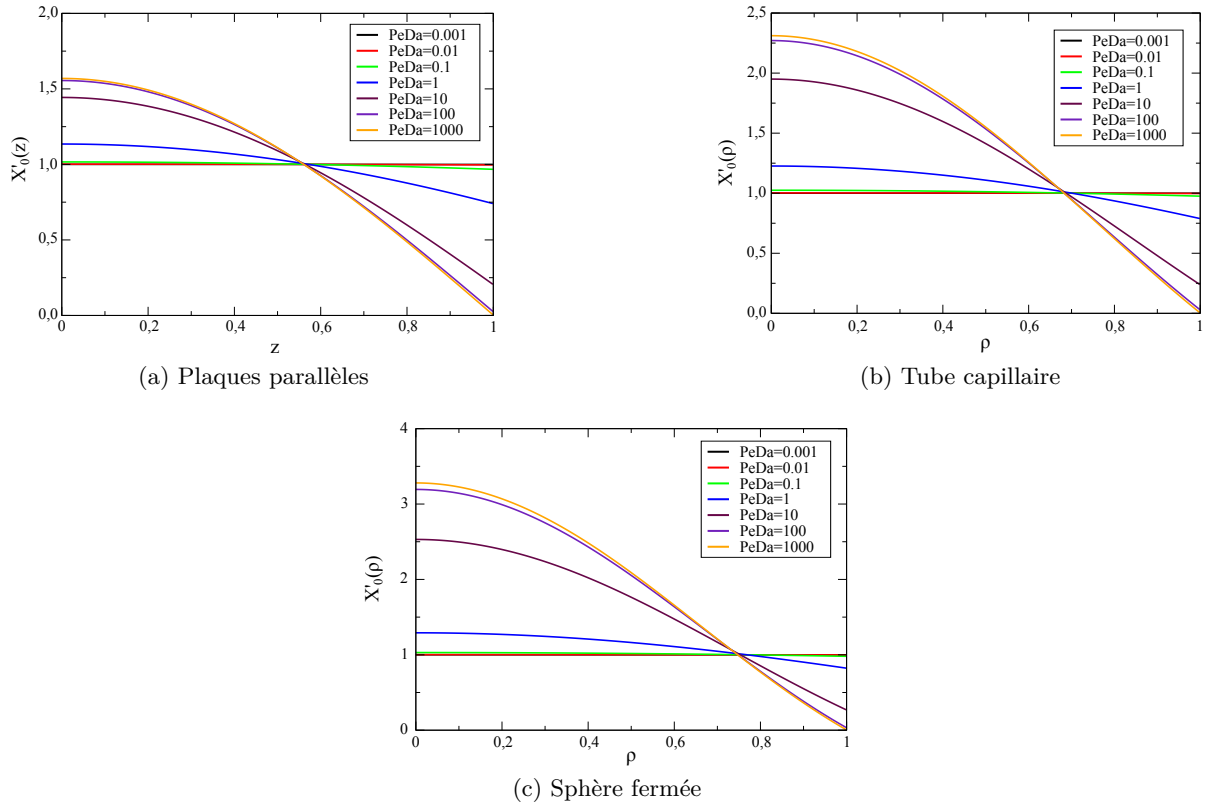


FIGURE 2.2 – Profil transversal du déséquilibre chimique en fonction de  $PeDa$  (a) entre deux plaques parallèles, (b) dans un tube capillaire et (c) dans une sphère fermée.

un grand nombre de simplifications des équations précédentes, notamment

$$\mathcal{X}_i = \mathcal{Y}_i, \quad \frac{\partial \mathcal{X}_i}{\partial z} = 0, \quad \forall i \in \mathbb{N} \quad (2.64)$$

Enfin, connaissant les fonctions propres de ce problème ainsi que les valeurs propres associées, il nous est possible de calculer  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{D}^*$ .

Par application directe de (2.14a), nous avons  $\gamma^* = \lambda_0$ . En pratique, nous calculons cette quantité en évaluant  $\omega_0$  par l'équation (2.61), puis en utilisant (2.60).

De même, en appliquant les simplifications propres aux géométries élémentaires (2.64) à la formulation de la vitesse macroscopique (2.40), nous obtenons l'expression suivante de  $\mathbf{v}^*$

$$\mathbf{v}^* = \frac{\langle \mathbf{v} \mathcal{X}_0, \mathcal{X}_0 \rangle_{q_0}}{\| \mathcal{X}_0 \|_{q_0}^2} \quad (2.65)$$

Ce qui donne en substituant les expressions analytiques de  $\mathcal{X}_0$  et de  $\mathbf{v}$

$$\mathbf{v}^* = 2v_z \frac{\int_0^1 (\rho' - \rho'^3) (J_0(\omega_0 \rho'))^2 d\rho'}{\int_0^1 \rho' (J_0(\omega_0 \rho'))^2 d\rho'} \mathbf{u}_z \quad (2.66)$$

En utilisant la solution de Sankarasubramanian et Gill (1973), il est possible de simplifier

l'expression de  $\mathbf{v}^*$  sous la forme

$$\mathbf{v}^* = \frac{4v_z}{3} \left( 1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2} \frac{1 - \frac{PeDa}{\omega_0^2}}{1 + \frac{PeDa}{\omega_0^2}} \right) \quad (2.67)$$

Parallèlement à la détermination de  $\mathbf{v}^*$ , il nous est possible de suivre le même raisonnement pour aboutir à la décomposition suivante de  $\mathbf{B}$

$$\mathbf{B} = (B_0 - z)\mathcal{X}_0\mathbf{u}_z + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle v_z\mathcal{X}_0, \mathcal{X}_j \rangle_{q_0}}{\lambda_j - \lambda_0} \mathcal{X}_j\mathbf{u}_z \quad (2.68)$$

Cette expression de  $\mathbf{B}$  est substituée dans la formulation analytique de  $D^*$  (2.54) pour obtenir

$$\mathbf{D}^* = D\mathbf{I} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{[\langle \mathbf{v}\mathcal{X}_0, \mathcal{X}_i \rangle_{q_0}] \otimes [\langle \mathbf{v}\mathcal{X}_0, \mathcal{X}_j \rangle_{q_0}]}{(\lambda_i - \lambda_0)(\lambda_j - \lambda_0)} \int_{q_0} D\nabla_{q_0} \left( \frac{\mathcal{X}_i}{\mathcal{X}_0} \right) \cdot \nabla_{q_0} \left( \frac{\mathcal{X}_j}{\mathcal{X}_0} \right) d^3\mathbf{x} \quad (2.69)$$

Nous pouvons alors, au moyen d'un calcul différentiel conséquent, exprimer l'intégrale intervenant dans l'écriture précédente sous une forme plus commode

$$\begin{aligned} \int_{q_0} D\nabla_{q_0} \left( \frac{\mathcal{X}_i}{\mathcal{X}_0} \right) \cdot \nabla_{q_0} \left( \frac{\mathcal{X}_j}{\mathcal{X}_0} \right) d^3\mathbf{x} &= \int_{q_0} \mathcal{X}_i\mathcal{X}_j \left( D\frac{\nabla^2\mathcal{X}_0}{\mathcal{X}_0} - D\frac{\nabla^2\mathcal{X}_j}{\mathcal{X}_j} \right) d^3\mathbf{x} \\ &\quad - \int_{\delta q_0} \mathcal{X}_i\mathcal{X}_j \left( D\frac{\nabla^2\mathcal{X}_0}{\mathcal{X}_0} - D\frac{\nabla^2\mathcal{X}_j}{\mathcal{X}_j} \right) d^2\mathbf{s} \end{aligned} \quad (2.70)$$

La deuxième intégrale (sur la surface entourant notre cellule unité  $\delta q_0$ ) s'annule par périodicité de tous les termes la composant. De plus, dans une telle géométrie, le terme de convection n'intervient pas dans la résolution du transport réactif (2.64). Les fonctions propres sont définies par l'équation  $-D\nabla^2\mathcal{X}_i = \lambda_i\mathcal{X}_i$ . On arrive à la relation suivante

$$\int_{q_0} D\nabla_{q_0} \frac{\mathcal{X}_i}{\mathcal{X}_0} \cdot \nabla_{q_0} \frac{\mathcal{X}_j}{\mathcal{X}_0} d^3\mathbf{x} = (\lambda_j - \lambda_0)\delta_{ij} \quad (2.71)$$

On obtient l'expression finale de  $\bar{\mathbf{D}}^*$  dans le cas d'une géométrie unidimensionnelle infinie (qui est cohérente avec les résultats de Shapiro et Brenner (1986))

$$\mathbf{D}^* = D\mathbf{I} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{[\langle \mathbf{v}\mathcal{X}_0, \mathcal{X}_j \rangle_{q_0}] \otimes [\langle \mathbf{v}\mathcal{X}_0, \mathcal{X}_j \rangle_{q_0}]}{(\lambda_j - \lambda_0)\|\mathcal{X}_0\|_{q_0}^2} \quad (2.72)$$

Dans le cas du tube capillaire, nous obtenons

$$\mathbf{D}^* = D \left[ \mathbf{I} + 4\frac{v_z r^2}{D^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n^2 a_0^2}{\omega_n^2 - \omega_0^2} \left( \int_0^1 \rho'^3 J_0(\omega_0\rho') J_0(\omega_n\rho') d\rho' \right)^2 \mathbf{u}_z \otimes \mathbf{u}_z \right] \quad (2.73a)$$

$$\text{avec } a_n = 2 \left[ J_1(\omega_n)^2 + J_0(\omega_n)^2 \right]^{-1} \quad (2.73b)$$

Toutefois, cette formulation qui fait appel à l'intégrale de deux fonctions de Bessel avec un monôme de degré 3, n'est pas calculable analytiquement à notre connaissance. En effet l'expres-

sion littérale proposée par Sankarasubramanian et Gill (1973) est incorrecte. Une évaluation numérique de cette quantité est donc indispensable.

Le travail proposé par Algive *et al.* (2010) permet de définir les nombres macroscopiques  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{D}^*$  sous une forme facile à intégrer dans un code de calcul numérique en utilisant une fonction appelée sigmoïde à cause de sa forme en "S"

$$g(PeDa) = 1 + \frac{a}{\left(1 + \frac{b}{PeDa^\alpha}\right)^\beta} \quad (2.74)$$

Quatre paramètres par quantité ( $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ ) sont définies afin d'approcher au mieux leurs variations en fonction des nombres adimensionnels  $Pe$  et  $PeDa$ . Pour rappel, dans le cas des géométries élémentaires,  $\gamma^*$  et  $\mathbf{v}^*$  sont indépendants de  $Pe$ . Seul  $\mathbf{D}^*$  dépend de ce nombre en suivant une loi de la forme  $\mathbf{D}^* = D(1 + D' \cdot Pe^2/48)$  (le facteur 48 est choisi en référence à la dispersion de Taylor dans un tube infini (Taylor, 1953)).

Les paramètres de cette forme analytique générale sont déterminés par deux moyens : (i) par la résolution semi-analytique des équations de type (2.65) et (2.72), et (ii) par calcul numérique via une méthode basée sur la marche aléatoire. Algive *et al.* (2010) propose une tabulation de ces paramètres (Table 2.2) pour quelques géométries simples (tube capillaire, sphère et plaques parallèles, mais aussi cylindre elliptique et tube à section triangulaire).

L'intérêt d'utiliser une telle fonction pour déterminer les coefficients macroscopiques dans le cas du tube capillaire est, d'une part de réduire significativement les temps de calculs de ces coefficients et d'autre part d'en faciliter leur implémentation. La tabulation des coefficients  $\gamma^*$  et  $\mathbf{v}^*$  n'apporte pas un gain de temps significatif car ces coefficients découlent directement de  $\omega$ . En revanche, le gain de temps de calcul pour  $\mathbf{D}^*$  est bien plus intéressant car la fonction  $g(PeDa)$  nous affranchit du calcul systématique d'une somme infinie (2.73). Enfin, nous pouvons généraliser l'utilisation de cette fonction pour la détermination numérique des coefficients macroscopiques dans le cas de géométries pour lesquelles une solution analytique n'existe pas à notre connaissance.

		$a$	$b$	$\alpha$	$\beta$
cercle	$\gamma'$	-1.00	2.92	1.02	1.13
	$v'$	0.56	3.67	1.22	0.88
	$D'$	-0.76	1.64	1.26	2.98
triangle équilatéral	$\gamma'$	-1.00	3.14	1.02	0.81
	$v'$	0.74	2.59	1.19	0.78
	$D'$	-0.85	3.48	1.40	0.66
ellipse	$\gamma'$	-1.00	3.92	1.05	0.78
	$v'$	0.58	5.06	1.47	0.61
	$D'$	-0.80	5.63	1.64	2.78

TABLE 2.2 – Expressions tabulées des coefficients de transport macroscopiques normalisés dans un tube capillaire à section constante ( $\gamma^* = \gamma' \sigma \kappa$ ,  $v^* = v' v$  et  $D^* = D + D' \cdot Pe^2/48$ ). Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent à ceux utilisés dans l'équation (2.74).

Deuxième partie

# Approche réseau de pores

*I do not fear computers. I fear lack of them.*

Isaac Asimov





## Chapitre 3

# Géométrie et résolution du champ de vitesse

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Approche réseau de pores</b>	<b>53</b>
<b>3.2</b>	<b>Champ de vitesse</b>	<b>55</b>
<b>3.3</b>	<b>Méthode de résolution</b>	<b>56</b>
<b>3.4</b>	<b>Cas particulier des réseaux déstructurés</b>	<b>57</b>
3.4.1	Construction d'un réseau par imagerie	57
3.4.2	Connexions aux frontières	59

---

La méthode employée pour résoudre le transport réactif en milieu poreux est basée sur l'approche réseau de pores. Le but de cette approche est de rendre compte de la physique des phénomènes complexes, tel que les écoulements, le transport..., sans se préoccuper de la morphologie réelle du milieu. La structure du milieu  $\gamma$  est modélisée par un réseau tridimensionnel de pores, constituant les nœuds du réseau, interconnectés par des canaux, représentant les liens entre les nœuds.

### 3.1 Approche réseau de pores

Afin de faire le lien entre l'échelle du pore et celle de Darcy, l'approche adoptée dans cette étude est celle du réseau de pores. En effet, le modèle du réseau de pores (Pore Network Model) est une représentation conceptuelle d'un milieu poreux, qui permet de rendre compte de la physique de l'écoulement sans s'attacher à la morphologie réelle du milieu. La géométrie simplifiée des éléments constituant un tel réseau permet (i) d'utiliser une formulation analytique pour résoudre des phénomènes physiques complexes, (ii) de retranscrire la structure de la roche et (iii) d'accélérer de façon significative le temps de calcul. Ainsi, un plus grand nombre de pores peut être résolu sans utiliser pour autant des ressources informatiques conséquentes.

À l'origine, cette approche a été introduite par Fatt (1956) pour calculer les propriétés relatives aux écoulements multiphasiques en milieu poreux. Elle est maintenant utilisée pour prendre en compte des phénomènes à l'échelle du pore, incluant le transfert de masse et la réaction à la surface. Au cours des dernières décennies, cette schématisation des milieux poreux a été uti-

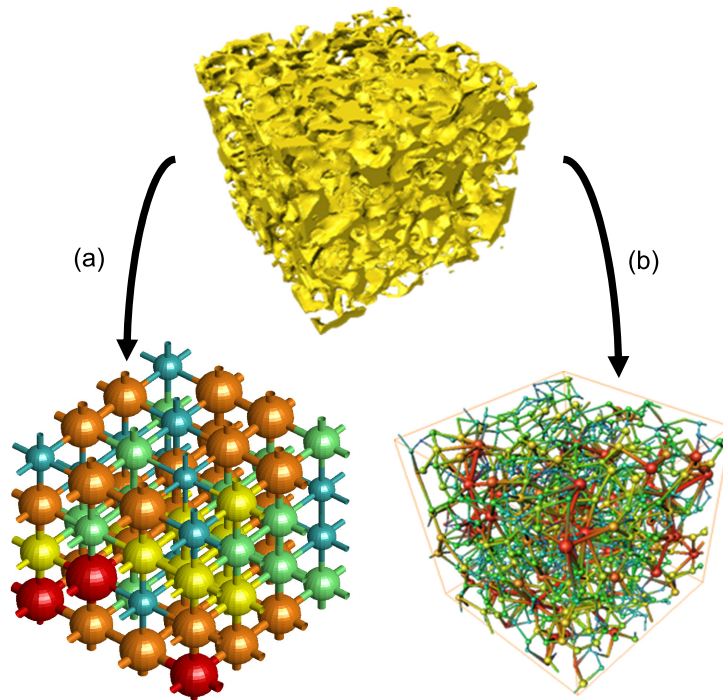


FIGURE 3.1 – Deux types de réseaux de pores : (a) réseau reconstruit sur un maillage régulier pour reproduire les propriétés pétrophysiques d’une roche (Békri et Vizika, 2006) ; (b) réseau extrait d’un volume reconstruit par tomographie afin de reproduire la structure réelle d’un échantillon de roche (Youssef *et al.*, 2007).

lisée de façon intensive pour la simulation de phénomènes liés aux écoulements multiphasiques ou gouvernés par les forces capillaires (Payatakes et Dias, 1984, Blunt *et al.*, 1995, van Dijke et Sorbie, 2002, Øren, 2003, Laroche et Vizika, 2005). Puis elle a été généralisée à l’étude de l’évolution des propriétés pétrophysiques due à la capture de particules (Ochi, 1999), à la précipitation d’asphalt (Sahimi *et al.*, 2000) ou encore à la dissolution de dolomite (Bhat, 1998b).

Récemment, Raoof *et al.* (2010) ont tenté d’intégrer les processus d’adsorption dans une approche réseau de pores. Parallèlement, Li *et al.* (2006) et Kim (2008) ont concentré leurs recherches sur la détermination d’une vitesse de réaction équivalente au moyen de cette même approche en vue de l’intégrer dans un modèle réservoir. Enfin, Algive *et al.* (2007, 2010) proposent d’utiliser l’approche réseau de pores pour étudier la dissolution/précipitation d’une roche induite par la séquestration géologique du  $CO_2$ .

Un réseau de pores peut avoir une structure régulière ou irrégulière (Figure 3.1). La Figure 3.1a représente un réseau régulier défini sur un maillage cubique sur lequel chaque pore est connecté par l’intermédiaire de six canaux de diamètres identiques (ce nombre de connexions aussi appelé nombre de coordination peut également prendre n’importe quelle valeur entre 1 et 6). Comme chaque canal relie deux pores, les canaux du réseau de pores ne possèdent pas une section constante et sont alors définis par deux diamètres. Afin de lier les diamètres de pores et des canaux qui leur sont connectés, nous définissons un rapport d’aspect constant sur le réseau. Les diamètres des canaux sont générés aléatoirement en suivant une loi de répartition de probabilité.

Afin de reconstruire un réseau de pores représentatif d’un milieu poreux donné, la loi de répartition de probabilité doit être choisie de façon à reproduire les principales propriétés pétro-

physiques telles que la porosité et la perméabilité. De plus, pour que le réseau soit représentatif du milieu étudié, le facteur de formation ainsi que la courbe de pression capillaire au mercure doivent correspondre à ceux du milieu. En effet, ce sont des paramètres macroscopiques caractérisant la structure complexe du milieu poreux (Békri et Vizika, 2006). Le choix d'une distribution de tailles de canaux compatible avec les propriétés pétrophysiques est un paramètre clé pour obtenir un réseau de pores représentatif d'un milieu poreux réel donné.

Une alternative au réseau régulier s'est répandue ces dernières années avec les progrès de la tomographie axiale calculée par ordinateur pour reconstruire le volume poreux d'une roche à partir d'images par tranches. L'utilisation de la structure réelle du milieu poreux permet alors de se rapprocher de sa géométrie complexe malgré les simplifications induites par l'approche réseau de pores (Lindquist *et al.*, 2000, Øren et Bakke, 2002, Sok *et al.*, 2002, Youssef *et al.*, 2007). La méthode utilisée pour extraire un réseau de pores à partir de l'imagerie d'un échantillon réel (Figure 3.1b) sera détaillée dans la Section 3.4.1.

## 3.2 Champ de vitesse

L'écoulement laminaire d'un fluide newtonien incompressible est gouverné par les équations de Stokes (1.8a-c). Dans les canaux, l'écoulement vérifie la solution de Poiseuille (2.55).

À partir de cette relation, il est possible d'exprimer le débit  $Q$  passant à travers un tube capillaire en fonction du gradient de pression appliqué entre chacune de ses extrémités  $\Delta P$

$$Q = v_z S = \frac{\pi r^4}{8\mu} \frac{\Delta P}{L_z} \quad (3.1)$$

où  $L_z$  est la longueur hydraulique du tube capillaire. Cette expression linéaire est d'une importance capitale pour la résolution de l'écoulement au sein d'un réseau de pores. Elle peut être déclinée suivant les géométries utilisées pour représenter les canaux constituant le réseau. En effet, nous pouvons définir la conductivité hydraulique  $g$  d'un canal par analogie avec la conductance électrique d'un dipôle définie par la loi d'Ohm (Laroche, 1998)

$$Q = g(P_s - P_e) \quad \text{avec} \quad g = \frac{\pi r^4}{8\mu L_z} \quad (3.2)$$

où  $P_e$  et  $P_s$  sont respectivement les pressions en entrée et en sortie du tube.

Nous supposons que, dans les pores, la pression est constante; le champ de vitesse y est donc supposé nul. En d'autres termes, nous négligeons la résistance hydraulique  $1/g$  des pores comparée à celle des canaux. En effet, un ratio de 3 entre diamètres de pores et de canaux implique un facteur de 81 entre leurs résistances ( $g$  varie en  $r^4$ ).

En effectuant un bilan de masse dans chaque pore (lois de Kirchhoff en électricité), il est possible de montrer que le champ de pression vérifie

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{b} \quad (3.3)$$

où  $\mathbf{G}$  est la matrice regroupant toutes les conductivités des canaux, dépendant des propriétés géométriques du réseau;  $\mathbf{P}$  est le vecteur d'inconnues regroupant les pressions de chaque pore du

réseau, et  $\mathbf{b}$  est le vecteur permettant de rendre compte des conditions aux frontières du réseau (pression imposée par exemple).

Par le biais d'un solveur approprié (nous détaillerons notre choix dans le paragraphe suivant), le champ de pression peut être entièrement déterminé au sein du réseau de pores pour une différence de pressions imposée entre l'entrée et la sortie. Ensuite, au moyen de l'expression (2.55), le champ de vitesse est entièrement connu en tout point du réseau.

Enfin, la perméabilité  $K$  du réseau peut être évaluée grâce à la loi de Darcy

$$K = \frac{Q_{tot} L_x \mu}{S_{tot} \Delta P} \quad (3.4)$$

où  $Q_{tot}$  est le débit total passant au travers de la section  $S_{tot}$  du volume modélisé par le réseau de pore. En pétrologie, la perméabilité d'une roche est exprimée en Darcy ( $1D = 0,986923 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ).

De la même façon, il est possible de calculer le facteur de formation du réseau. Pour ce faire, nous évaluons la conductivité électrique du milieu en lieu et place de la conductivité hydraulique.

### 3.3 Méthode de résolution

Notre objectif est de résoudre un système de la forme  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ , en minimisant la fonction

$$F(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - {}^t \mathbf{x} \cdot \mathbf{b} \quad (3.5)$$

En effet, lorsque cette fonction atteint un minimum, son gradient s'annule. Or ce gradient s'écrit

$$\nabla F = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b} \quad (3.6)$$

Ainsi les extrémums locaux de  $F$  sont également solutions du système initial.

Plusieurs méthodes existent pour résoudre ce type de problème d'optimisation. La plus courante est basée sur la recherche d'une direction descendante  $\mathbf{p}$  de la fonction objectif  $F$  et consiste à converger de façon itérative vers une solution.

Une direction évidente de décroissance de la fonction  $F$  est liée à son gradient  $\nabla F$ . Toutes les méthodes s'appuyant sur ce principe sont appelées méthodes de gradient. Ainsi, nous pouvons définir un pas  $\alpha_k$  afin de déterminer la valeur du minimiseur à l'itération suivante  $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{p}_k$  avec ici  $\mathbf{p}_k = \nabla F(\mathbf{x}_k)$ . L'enjeu de la méthode est d'adapter le pas pour optimiser le temps de calcul. En effet, si nous choisissons un pas constant, le caractère convergent de la suite des minimiseurs n'est pas garantie. Elle dépend étroitement du point de départ de la minimisation et du pas choisi (Figure 3.2).

Toutefois, si la matrice  $\mathbf{A}$  est symétrique et définie positive, il existe une méthode permettant d'adapter le pas au résidu  $\mathbf{r}_k = \mathbf{b} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}_k$ . Cette méthode est connue sous le nom méthode du gradient conjugué.

Comme dans notre cas la matrice n'est pas symétrique, une extension du gradient conjugué, appelée gradient biconjugué (Press *et al.*, 1992) est employée. Cette méthode considère le problème à résoudre  $\nabla F = 0$  et son problème adjoint  ${}^t(\nabla F) = 0$  de manière à s'affranchir du

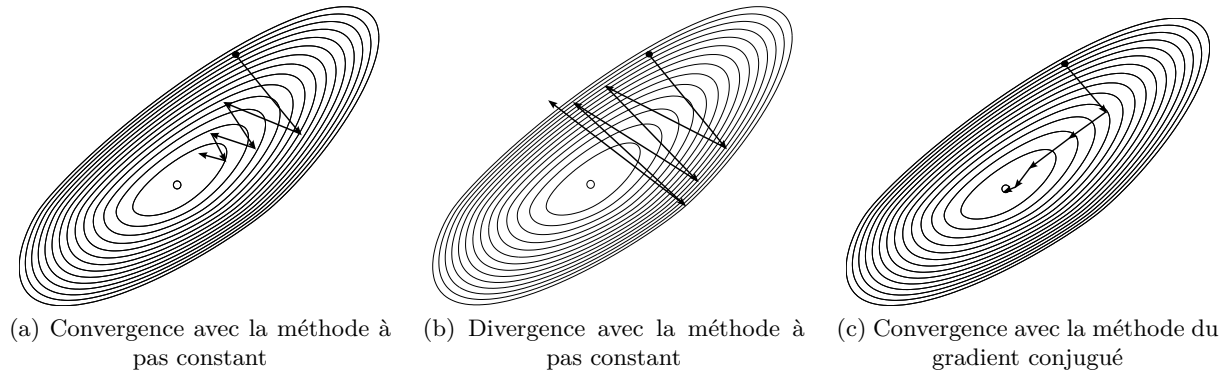


FIGURE 3.2 – Profil de convergence d’un système linéaire grâce à une méthode de gradient. (a) convergence avec un pas constant sous-évalué, (b) divergence avec un pas constant sur-évalué et (c) convergence pour un pas adapté en utilisant la méthode du gradient conjugué

caractère asymétrique de la matrice.

### 3.4 Cas particulier des réseaux déstructurés

Les réseaux réguliers sont générés en tirant aléatoirement les caractéristiques géométriques de chaque élément au moyen d’une distribution de probabilité donnée. Les éléments ainsi définis sont disposés suivant un maillage pré-établi.

Par opposition, les éléments constituant les réseaux obtenus à partir des images scannées d’un échantillon réel sont disposés suivant un maillage irrégulier (ou déstructuré). Ce type de réseau a l’avantage de retranscrire la structure réelle du milieu poreux (Youssef *et al.*, 2007). Toutefois, la prise en compte des connexions aux frontières n’est pas directement compatible avec le caractère périodique nécessaire à l’application de la théorie des moments (Chapitre 2).

Afin de mieux comprendre comment un réseau déstructuré peut être rendu périodique dès sa construction, nous proposons de détailler d’abord la méthode employée pour extraire un réseau de pores à partir d’images scannées d’un échantillon réel. Puis, nous exposons la solution développée pour le problème du raccordement aux frontières. Dans un souci de lisibilité, nous ne détaillerons que le raccordement suivant un seul axe. Cette méthode, appliquée dans les trois directions de l’espace permet de rendre le réseau périodique. Il nous est alors possible d’appliquer la théorie des moments exposée dans le Chapitre 2 en considérant notre réseau comme une cellule unité  $q_0$  de l’espace  $Q_\infty$ .

#### 3.4.1 Construction d’un réseau par imagerie

Dans un premier temps, l’échantillon est scanné puis le volume est reconstruit par tomographie axiale ; l’ordinateur fournit une image tridimensionnelle en niveaux de gris. Cette image est seuillée afin d’isoler les différentes phases, principalement la phase non solide représentant l’espace poral. Toutefois, l’étude des niveaux de gris permet également d’accéder à la répartition de la minéralogie (De Boever *et al.*, 2012), ou bien de différentes phases fluides (Dyakowski, 1996, Youssef *et al.*, 2010). Dans notre cas, compte tenu de la résolution de  $3\mu\text{m}$  du microscanner, seuls les pores de taille supérieure à cette résolution peuvent être captés.

Dans un second temps, l'espace poral est analysé afin d'en isoler le squelette. Le squelette du milieu poreux est une représentation de type *fil de fer* qui permet de retranscrire la structure du volume d'origine. Il est déterminé numériquement par combinaison d'une carte des distances à la paroi associée à un algorithme de grossissement de région (la phase solide est grossie uniformément à la façon d'une déposition uniforme de pixels) (Spanne *et al.*, 1994, Fouard *et al.*, 2004, Cassot *et al.*, 2006). À chaque point du squelette est associée la distance minimale le séparant de la paroi (rayon de la sphère inscrite).

De nombreuses informations peuvent être déduites du squelette. Ainsi, il nous est possible de segmenter l'espace poral en volumes que nous assignons aux pores. De plus, nous pouvons également identifier les chemins du squelette reliant les pores entre eux. Tout d'abord, les chemins sans issue sont regroupés ainsi que les chemins dont la longueur est inférieure à la distance les séparant de la paroi. En effet, l'établissement du régime de Poiseuille dans un canal nécessite que sa longueur soit au moins égale à son diamètre. Les volumes associés à ces chemins constituent la base de notre futur réseau. Les chemins reliant deux pores sont coupés au niveau de l'interface dont la surface est la plus faible (section critique du seuil). Les volumes de chaque demi-canal sont associés aux pores voisins (Figure 3.3).

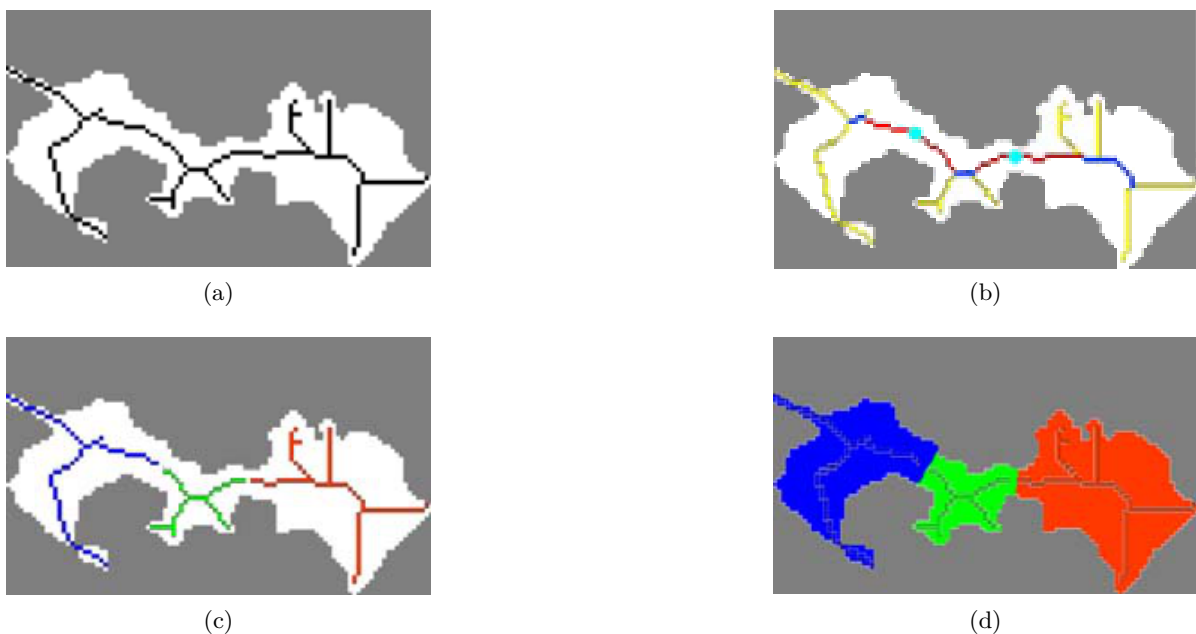


FIGURE 3.3 – (a) Squelette de l'échantillon, (b) identification des lignes relatives aux canaux (rouge), aux pores (bleu), aux chemins sans issue (jaune), (c) identification de la section critique de chaque canal et indexation des pores, (d) reconstruction du volume de chaque pore (Youssef *et al.*, 2007).

Parallèlement, les longueurs des canaux sont déterminées par le biais d'une longueur hydraulique équivalente. Cette longueur est calculée en évaluant une conductivité hydraulique équivalente pour chaque lien entre deux pores. En effet, comme nous connaissons la distance séparant chaque point d'un chemin de la paroi, il nous est possible d'assimiler ce chemin du squelette à une juxtaposition de cylindres en série dont le rayon est égal à cette distance (Figure 3.4). En assimilant la conductivité équivalente à celle d'un tube dont le diamètre est celui de la section critique du chemin considéré, nous établissons la relation permettant de calculer la

longueur hydraulique équivalente de chaque canal

$$g_{eq}^{-1} = \sum_i g_i^{-1} = \frac{8\mu}{\pi} \sum_i \frac{l_i}{r_i^4} = \frac{8\mu l_{eq}}{\pi r_c^4} \quad (3.7a)$$

$$l_{eq} = \sum_i l_i \left( \frac{r_c}{r_i} \right)^4 \quad (3.7b)$$

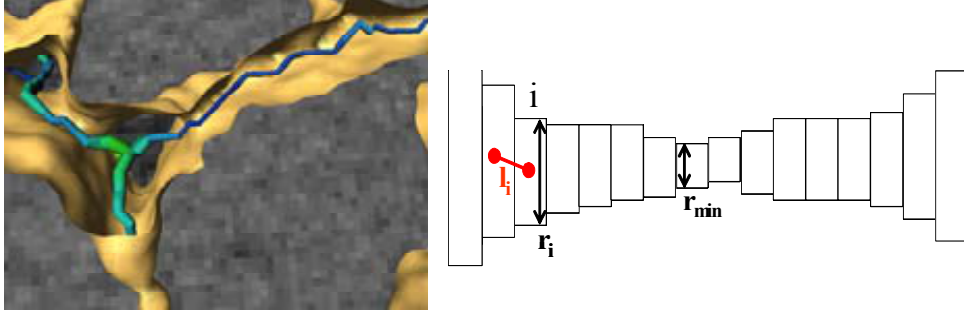


FIGURE 3.4 – Représentation tridimensionnelle et schématique d'un capillaire réel

Grâce à la longueur hydraulique équivalente des canaux, il est possible de déterminer un volume pour chacun d'entre eux (ce volume n'est pas le volume exact du canal mais représente le volume du seuil ayant un impact prépondérant sur la conductivité hydraulique). Les volumes de chaque demi-canal sont soustraits du volume du pore auquel il est connecté. Nous aboutissons alors à une représentation du volume poreux d'un échantillon de roche sous la forme d'un réseau de pores compatible avec la définition choisie en début de chapitre.

Remarque : Il est important de noter que par manque d'information aux frontières de l'échantillon, aucun canal n'est généré entre le réseau et les faces extérieures du volume considéré. Le paragraphe suivant détaille les options développées pour résoudre ce problème.

### 3.4.2 Connexions aux frontières

Dans le Chapitre 2, nous avons vu comment la théorie des moments permet de déterminer les coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif. Nous souhaitons appliquer cette théorie à l'échelle du réseau de pores. Or, une des conditions nécessaires à l'application de cette théorie est la périodicité du milieu poreux. Il nous faut donc considérer le problème de raccordement du réseau aux frontières du volume étudié, et ce de façon périodique dans les trois directions de l'espace. Dans un souci de lisibilité, seul le raccordement à la frontière suivant un axe est traité ici. La même démarche est appliquée aux deux autres directions.

Une première méthode rapide mais coûteuse consiste à appliquer une symétrie planaire à un réseau non périodique. Le réseau initial et ses symétries planaires suivant les trois directions sont raccordés par un nombre fixe de canaux. Ce nombre peut éventuellement être adapté au nombre de coordination moyen du réseau. Pour réduire l'impact d'un tel raccordement, les caractéristiques de chaque canal ajouté sont calculées sur un canal existant tiré aléatoirement



dans le réseau. À l'issue de ce type de raccordement, le nombre de pores est doublé par direction de symétrie, augmentant d'autant le temps de calcul.

La seconde méthode fait appel à un algorithme de tétragonalisation de Delaunay. L'algorithme de Delaunay permet de créer un maillage de tétraèdres à partir d'un ensemble de points constituant les sommets de ces tétraèdres. Cet algorithme a l'avantage de maximiser le minimum des angles composant chaque élément limitant ainsi les tétraèdres allongés : c'est pour cette raison qu'il est fréquemment utilisé pour construire des maillages automatiques en volumes ou éléments finis (Bern et Eppstein, 1992).

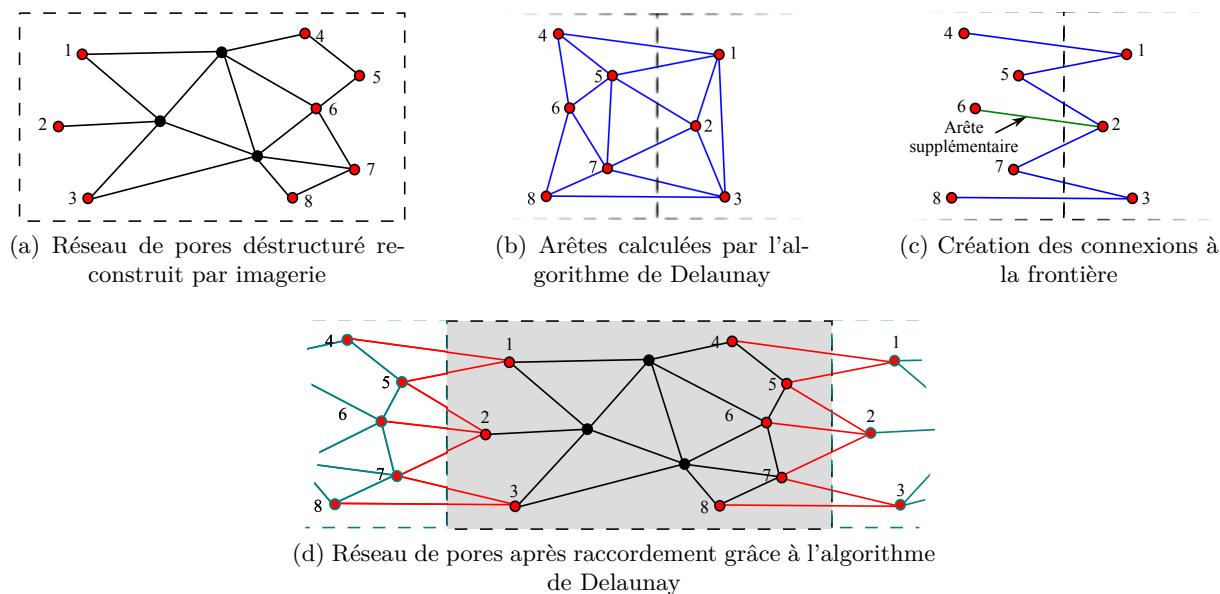


FIGURE 3.5 – Schématisation en 2D des étapes du raccordement d'une frontière de façon périodique grâce à l'algorithme de Delaunay. (a) réseau de pores reconstruit par imagerie, (b) résultats de l'algorithme de Delaunay, (c) sélection des connexions compatible avec le formalisme du réseau de pores, et (d) réseau de pores périodique obtenu à l'issue du raccordement (réseau sur fond gris).

Appliqué au problème de raccordement, il permet de trouver les arêtes que nous pourrions utiliser comme canaux aux frontières du réseau pour lier les pores de deux faces opposées (ces pores sont numérotés et indiqués en rouge sur la Figure 3.5a). Ces arêtes sont appelées arêtes candidates. Toutefois, les arêtes de chaque tétraèdre créé ne relient pas systématiquement deux faces opposées (Figure 3.5b). Ainsi, un premier tri permet d'exclure les arêtes internes au milieu poreux. À l'issue de cette opération un pore connecté à la frontière peut éventuellement se retrouver sans arête candidate (pores enclavés). Or d'après l'imagerie de l'échantillon, chaque pore à la frontière y est connecté. Dans ce cas, nous choisissons le pore le plus proche comme voisin (connexion présentée en vert entre les pores 6 et 2 sur la Figure 3.5c). Pour les autres pores, le nombre de connexions potentielles reste bien supérieur au nombre de coordination moyen du réseau. Le nombre de connexions de chaque pore est enfin réduit de manière à reproduire la répartition du nombre de coordination au sein du réseau. Le réseau issu de cette construction est alors périodique et reste représentatif du milieu poreux (Figure 3.5d).

À titre d'exemple, la Figure 3.6 présente la fonction de répartition du nombre de coordination

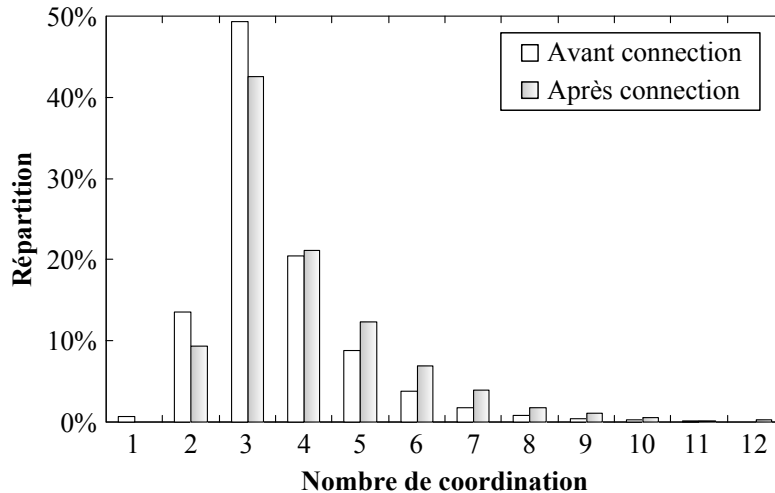


FIGURE 3.6 – Évolution de la répartition du nombre de coordination au cours du processus de connexion aux frontières.

d'un grès de Fontainebleau (cet échantillon est le même que celui utilisé dans le Chapitre 7 pour illustrer l'application du modèle de transport réactif sur un réseau issu d'un échantillon réel) avant et après connexion aux frontières. Nous remarquons que l'allure générale de la fonction de répartition est conservée. De plus, les pores isolés (pores connectés à un seul canal comme le pore 2 sur la Figure 3.5a), qui sont nécessairement à la frontière par construction du réseau déstructuré, sont maintenant connectés (aucun pore isolé après connexion aux frontières sur la Figure 3.6).

Afin de quantifier l'influence de la méthode de raccordement utilisant l'algorithme de Delaunay sur les propriétés d'écoulement, une étude de sensibilité est menée sur la perméabilité. Comme la méthode dépend d'un tirage aléatoire pour déterminer le nombre de connexions ajoutées et leurs propriétés géométriques, on évalue leur influence sur la perméabilité. L'impact d'une variation du tirage aléatoire sur la perméabilité est présenté dans la Figure 3.7. Ainsi, la perméabilité du réseau étudié varie autour d'une moyenne de 620 mD avec un écart type de 15 mD.

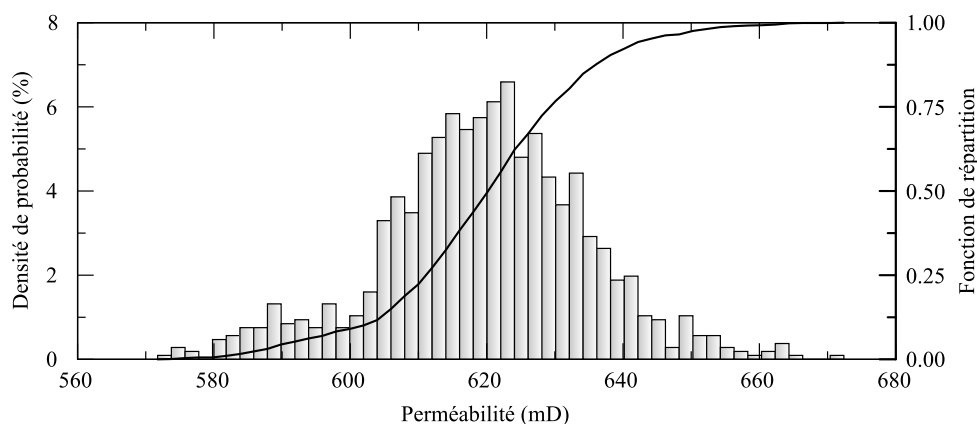


FIGURE 3.7 – Répartition statistique de la perméabilité après 1000 répétitions du processus de connexion périodique.

De plus, les études préalables menées sur cette roche ont permis d'établir une relation empirique entre porosité et perméabilité (Zinszner et Meynot, 1982, Bourbie et Zinszner, 1985)

$$K[\text{mD}] = 0.303 (\Phi[\%])^{3.05} \quad (3.8)$$

En utilisant cette relation, la perméabilité de notre échantillon de 12.3% est évaluée à 640 mD, ce qui est cohérent avec les résultats trouvés.

# Chapitre 4

## Résolution du transport réactif en régime asymptotique

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Transport réactif dans un canal</b>	<b>64</b>
4.1.1	Profil transversal	64
4.1.2	Profil longitudinal	65
<b>4.2</b>	<b>Transport réactif dans un pore</b>	<b>67</b>
<b>4.3</b>	<b>Transport réactif dans le réseau de pores</b>	<b>68</b>
4.3.1	Expression des flux	68
4.3.2	Bilan de flux aux nœuds du réseau	70
4.3.3	Équation de fermeture du système	70
<b>4.4</b>	<b>Méthode de résolution du champ de concentration</b>	<b>71</b>
4.4.1	Algorithme de Newton-Raphson (Press <i>et al.</i> , 1992)	71
4.4.2	Système à résoudre	72
4.4.3	Exemple de représentation de la Jacobienne	73
<b>4.5</b>	<b>Modifications structurales et implication sur la perméabilité</b>	<b>73</b>
<b>4.6</b>	<b>Coefficients macroscopiques à l'échelle du réseau</b>	<b>74</b>
4.6.1	Expression de $\bar{\gamma}^*$	74
4.6.2	Expression de $\bar{\mathbf{v}}^*$	75
4.6.3	Expression de $\bar{\mathbf{D}}^*$	77
<b>4.7</b>	<b>Algorithme général</b>	<b>77</b>

---

Ce chapitre est destiné à exposer la démarche utilisée pour prendre en compte le transport réactif au sein d'un milieu poreux grâce à l'approche réseau de pores. Comme nous l'avons vu précédemment, un réseau de pores est constitué de deux types d'éléments (pores et canaux) interconnectés formant ainsi un réseau. L'intérêt de cette approche est de pouvoir scinder le problème en fonction de la géométrie de chaque élément et d'utiliser les résultats déjà disponibles dans la littérature. En effet, l'approche réseau de pores implique l'utilisation de géométrie simple pour représenter chaque élément. Dès lors, la résolution analytique du transport réactif sur ces géométries élémentaires nous permet de simplifier celle à l'échelle du réseau. De même, cette

décomposition du milieu poreux nous permet d'évaluer les coefficients macroscopiques à cette même échelle.

Tout d'abord, nous présentons la méthode de résolution pour un canal de longueur fini, puis le cas du pore est développé avant de regrouper ces deux formalismes pour aboutir au système d'équations à résoudre pour un réseau de pores. La méthode employée pour résoudre ce système est décrite. Enfin, l'effet de la réaction sur les propriétés pétrophysiques et sur les coefficients macroscopiques est présenté.

## 4.1 Transport réactif dans un canal

Nous avons vu que  $\mathcal{X}_0$  est solution de l'équation aux dérivées partielles  $\mathcal{L}_{q_0}(\mathcal{X}_0) = \lambda_0 \mathcal{X}_0$ . Afin de résoudre cette équation au sein d'un réseau de pores, nous distinguons le comportement de  $\mathcal{X}_0$  dans les pores de son comportement dans les canaux. La même démarche sera ensuite utilisée pour déterminer  $\mathcal{Y}_0$ , solution de  $\mathcal{L}_{q_0}(\mathcal{Y}_0) = \lambda_0 \mathcal{Y}_0$ . Nous nous concentrons sur le moyen de prendre en compte le transport réactif dans les canaux ; puis nous développerons le cas des pores dans la Section 4.2.

Afin de réutiliser les résultats issus du Chapitre 2 concernant les tubes infinis, nous supposons le profil transversal du déséquilibre chimique établi. Ainsi, le déséquilibre chimique et la vitesse peuvent être décomposés comme le produit d'un profil transversal et d'un profil longitudinal.

$$c'(\mathbf{x}, z, \rho, \theta) = \bar{c}'(\mathbf{x}, z) p_c(\rho, \theta) \quad \text{et} \quad \mathbf{v}'(\mathbf{x}, z, \rho, \theta) = \bar{\mathbf{v}}'(\mathbf{x}, z) p_v(\rho, \theta) \quad (4.1)$$

où  $\mathbf{x}$  est la position relative dans l'espace de l'élément du réseau considéré,  $z$  la position suivant l'axe du canal,  $\theta$  et  $\rho$ , les coordonnées radiale et angulaire dans une section du canal.  $\bar{c}'$  et  $\bar{\mathbf{v}}'$  sont respectivement les valeurs moyennes du déséquilibre chimique et de la vitesse sur une section de canal ; les fonctions  $p_c$  et  $p_v$  correspondent respectivement aux profils transversaux normalisés du déséquilibre chimique et de la vitesse suivant la section  $S$  du canal

$$\frac{1}{S} \int_S p_c d^2 \mathbf{s} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{1}{S} \int_S p_v d^2 \mathbf{s} = 1 \quad (4.2)$$

On effectue une décomposition similaire pour les valeurs propres de l'opérateur  $\mathcal{L}_{q_0}(\mathcal{X}_i)$ , en particulier, pour  $\mathcal{X}_0$  on a

$$\mathcal{X}_0(\mathbf{x}, z, \rho, \theta) = \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}, z) p_{\mathcal{X}_0} \quad (4.3)$$

où  $p_{\mathcal{X}_0}$  le profil transversal de  $\mathcal{X}_0$  suivant la section du canal.

### 4.1.1 Profil transversal

Afin de résoudre le profil transversal du déséquilibre chimique dans chaque canal constituant le réseau de pores, nous supposons que ces canaux peuvent être assimilés à des tubes capillaires

infinis.

Hypothèse 3 :

Nous supposons alors que le rapport entre le rayon d'un canal et sa longueur reste très faible tout au long du réseau ( $d \ll L$ ). Ceci permet de considérer chaque canal comme infini (effets de bords négligeables sur le profil transversal de  $\mu_0$ ).

Nous pouvons ainsi utiliser la théorie de moments présentée dans le Chapitre 2 en supposant que l'espace local  $q_0$  correspond alors à la section  $S$  et  $Q_\infty$  est la droite d'axe  $\mathbf{z}$ . Plus particulièrement les résultats issus de la Section 2.5 permettent de déterminer l'équation macroscopique gouvernant le transport réactif en régime asymptotique.

Dès lors, en régime asymptotique, le profil transversal  $p_c$  est constant le long du tube et a une forme analogue à (2.59). Parallèlement, le déséquilibre chimique moyenné sur une section vérifie l'équation macroscopique à l'échelle du pore

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot [\mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \cdot (\nabla \bar{c}')] + \gamma^* \bar{c}' = 0 \quad (4.4)$$

où les coefficients macroscopiques à l'échelle du pore  $\gamma^*$ ,  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{D}^*$  sont déduits des relations analytiques (2.31), (2.65) et (2.72)

$$\gamma^*(\mathbf{x}_{mk}) = \lambda_0 \quad (4.5a)$$

$$\mathbf{v}^*(\mathbf{x}_{mk}) = \frac{\bar{\mathbf{v}} \langle p_v \chi_0, \chi_0 \rangle_S}{\|\chi_0\|_S^2} \quad (4.5b)$$

$$\mathbf{D}^*(\mathbf{x}_{mk}) = D\mathbf{I} + \sum_{j \neq 0}^{\infty} \frac{[\langle p_v \chi_0, \chi_j \rangle_S]^2}{(\lambda_j - \lambda_0) \|\chi_0\|_S^2} \bar{\mathbf{v}}^2 \quad (4.5c)$$

$$= D\mathbf{I} + D \int_S^t (\nabla_S \check{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla_S \check{\mathbf{B}}) \chi_0^2 d^2\mathbf{s} \quad (4.5d)$$

où  $\lambda_0$  est la valeur propre associée à  $\chi_0$  pour le système  $\mathcal{L}_S(\chi_0) = \lambda_0 \chi_0$  avec comme condition aux parois  $\mathcal{L}_S(\chi_0) \cdot \mathbf{n} = \kappa \chi_0$  pour un tube infini à section uniforme au sein duquel le profil du champ de vitesse est calculable.

Comme expliqué dans le Chapitre 2, ces expressions sont généralisées à d'autres géométries analytiquement (Békri *et al.*, 1995) ou numériquement (Algive *et al.*, 2010).

### 4.1.2 Profil longitudinal

En combinant l'équation définissant le transport réactif dans un canal (4.4) avec la définition du moment local  $\mu_0$  (2.28) (avec  $\Upsilon = \lambda_0$ ), il est possible de se ramener à l'équation différentielle scalaire du second ordre pour chaque canal  $k$  relatif au pore  $m$

$$\frac{\partial^2 \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_{mk}, z')}{\partial z'^2} - Pe^\dagger(\mathbf{x}_{mk}) \frac{\partial \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_{mk}, z')}{\partial z'} - PeDa^\dagger(\mathbf{x}_{mk}) \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_{mk}, z') = 0 \quad (4.6)$$

$$\text{avec } PeDa^\dagger(\mathbf{x}_{mk}) = \frac{(\gamma^*(\mathbf{x}_{mk}) - \Upsilon) L_{mk}^2}{D^*(\mathbf{x}_{mk})} \quad (4.7a)$$

$$Pe^\dagger(\mathbf{x}_{mk}) = \frac{v^*(\mathbf{x}_{mk}) L_{mk}}{D^*(\mathbf{x}_{mk})} \quad (4.7b)$$

$\Upsilon$  est ici la vitesse de décroissance du déséquilibre chimique en régime asymptotique. Le profil de  $\bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_{mk}, z')$  suivant l'axe du tube  $\mathbf{z}$ , peut alors être résolu analytiquement pour chaque canal du réseau de pores.

La solution générale de ce type d'équation est une somme de deux exponentielles  $\exp(-s_1 z')$  et  $\exp(-s_2 z')$  où  $s_1$  et  $s_2$  sont les deux racines (réelles ou complexes conjuguées) du polynôme caractéristique associé. Nous distinguerons les profils longitudinaux suivant le signe du discriminant du polynôme caractéristique de cette équation  $\Delta(\mathbf{x}_{mk}) = Pe^\dagger(\mathbf{x}_{mk})^2 + 4PeDa^\dagger(\mathbf{x}_{mk})$ . Cependant, le cas  $\Delta = 0$  ne sera pas développé car en cas d'annulation du discriminant, nous ramènerons au cas  $\Delta > 0$  par une légère augmentation du terme réactif.

– **Cas  $\Delta < 0$  :**

Dans ce cas, le polynôme caractéristique a deux nombres complexes conjugués notés  $s_1(\mathbf{x}_{mk})$  et  $s_2(\mathbf{x}_{mk})$  pour racines

$$s_1 = \frac{1}{2} \left( Pe^\dagger - i\sqrt{|\Delta|} \right) \quad \text{et} \quad s_2 = \frac{1}{2} \left( Pe^\dagger + i\sqrt{|\Delta|} \right) \quad (4.8)$$

Afin d'alléger les notations, les références aux indices du demi-canal dans lequel est résolu le champ  $\bar{\mathcal{X}}_0$  n'apparaîtront pas dans cette section. Cependant celles-ci interviendront lors de la résolution des problèmes de jonctions aux interfaces.

On représente la solution de l'équation différentielle par la somme de deux ondes amorties en quadrature de phase

$$\bar{\mathcal{X}}_0(z') = [\alpha \cos(\omega z') + \beta \sin(\omega z')] \exp\left(\frac{Pe^\dagger}{2} z'\right) \quad (4.9)$$

avec  $\omega = \sqrt{|\Delta|}/2$ .

En s'intéressant au signe de  $\bar{\mathcal{X}}_0(z')$ , on remarque que celui-ci ne change de signe qu'à partir d'une certaine valeur de  $\omega$ . Or, nous supposons que le déséquilibre chimique ( $\bar{c}' \propto \bar{\mathcal{X}}_0$ ) reste positif sur tout le réseau. A fortiori, nous supposons que la fonction propre  $\bar{\mathcal{X}}_0(z)$  ne change pas de signe sur tout le réseau. Ainsi

$$\omega \in [0, \pi] \quad \Leftrightarrow \quad \Delta > -4\pi^2 \quad (4.10)$$

– **Cas  $\Delta > 0$  :**

Le polynôme caractéristique de l'équation différentielle à résoudre admet deux racines réelles distinctes

$$s_1 = \frac{1}{2} \left( Pe^\dagger - \sqrt{\Delta} \right) \quad \text{et} \quad s_2 = \frac{1}{2} \left( Pe^\dagger + \sqrt{\Delta} \right) \quad (4.11)$$

Par analogie avec le cas  $\Delta < 0$ , la forme choisie pour représenter le profil longitudinal de  $\bar{\mathcal{X}}_0$

est la suivante

$$\bar{\mathcal{X}}_0(z') = [\alpha \text{ch}(\omega z') + \beta \text{sh}(\omega z')] \exp\left(\frac{Pe^\dagger}{2} z'\right) \quad (4.12)$$

où les fonctions ch et sh sont respectivement les parties paire et impaire de l'exponentielle.

Ainsi, par la suite, la même forme pour le profil longitudinal de  $\bar{\mathcal{X}}_0(z')$  sera utilisée indépendamment du signe de  $\Delta$

$$\bar{\mathcal{X}}_0(z') = [\alpha \mathcal{C}(\omega z') + \beta \mathcal{S}(\omega z')] \exp\left(\frac{Pe^\dagger}{2} z'\right) \quad (4.13)$$

De ce fait, les fonctions  $\mathcal{C}(\omega z')$  et  $\mathcal{S}(\omega z')$  dépendent alors du signe de  $\Delta$ . À titre d'exemple,  $\mathcal{S}(\omega z')$  fait référence à la fonction sinus si  $\Delta$  est négatif et à la fonction sinus hyperbolique si  $\Delta$  est positif. L'écriture (4.13) est donc équivalente aux équations (4.9) et (4.12).

#### – Conditions aux limites :

Quel que soit le signe de  $\Delta$ , nous utilisons les mêmes conditions aux limites. En effet, pour s'affranchir des problèmes de jonction entre les différents éléments, nous noterons  $\bar{\mathcal{X}}_{0,m}$  la valeur de la fonction  $\bar{\mathcal{X}}_0$  à la jonction entre le pore  $m$  et ces canaux adjacents. De même,  $\bar{\mathcal{X}}_{0,int}$  est la valeur de cette fonction à la jonction entre le demi-canal étudié et son voisin. Ainsi

$$\bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_{mk}, z' = 0) = \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_m, \rho' = 1), \quad \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_{mk}, z' = 1) = \bar{\mathcal{X}}_{0,int} \quad (4.14)$$

Nous pouvons alors expliciter  $\alpha$  et  $\beta$  afin de satisfaire ces conditions aux limites

$$\alpha = \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_m, \rho' = 1), \quad \beta = \frac{\bar{\mathcal{X}}_{0,int} \exp(-Pe^\dagger/2) - \bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_m, \rho' = 1) \mathcal{C}(\omega)}{\mathcal{S}(\omega)} \quad (4.15)$$

## 4.2 Transport réactif dans un pore

Compte tenu de la façon dont le transport est résolu au sein d'un canal dans la section précédente, il semble évident qu'un autre raisonnement doit être utilisé pour rendre compte de la répartition du soluté dans un pore. En effet, la résolution du transport réactif dans un canal est essentiellement basée sur le caractère unidimensionnel de la géométrie utilisée pour lier deux nœuds du réseau de pores. De plus, les hypothèses faites lors de la résolution du champ de vitesse/pression dans le réseau de pores (cf. Chapitre 3) impliquent des vitesses nulles dans les pores. Une résolution analytique du transport réactif dans ce type d'élément semble inaccessible dans des conditions générales d'écoulement et de réaction. Dès lors, nous approximations la solution générale par les deux cas limites : (i) la diffusion moléculaire est dominante sur la convection et (ii) le pore se comporte comme un mélangeur parfait. Ainsi, un pore peut avoir deux profils de concentration. Le choix entre ces deux profils est basé sur les flux de soluté entrant ou sortant du pore car un nombre de Péclet ne peut être évalué dans les pores.

Nous supposons que, par défaut, chaque pore est considéré comme un mélangeur parfait, ce qui implique une concentration uniforme dans le pore. Toutefois, si tous les flux de soluté sortant d'un même pore ont le même signe, le transport au sein de ce pore est supposé être dominé par la diffusion. Cette condition sur les flux est intégrée au modèle PNM lors du processus itératif de



résolution du déséquilibre chimique. Les flux sortant de chaque pore sont déterminés à l'itération précédente au moyen de la solution analytique du déséquilibre chimique obtenue grâce à (4.6) pour chaque canal.

Dans le cas d'une répartition du soluté principalement gouvernée par la diffusion, le profil radial du déséquilibre chimique  $X(\rho')$  équivaut à celui obtenu dans une sphère fermée de rayon  $R$  où seules la diffusion et la réaction influent sur le transport réactif. Ainsi, en reprenant la solution obtenue dans le Chapitre 2 pour ce type de géométrie, le profil radial du déséquilibre chimique s'écrit

$$X(\rho') = \frac{\omega^2}{3PeDa} \frac{\text{sinc}(\omega\rho')}{\text{sinc}(\omega)} \quad (4.16)$$

où  $\rho' = \rho/R$  est la coordonnée radiale adimensionnée et  $\omega$  la première solution positive de

$$1 - \frac{\omega}{\tan \omega} = \frac{\kappa R}{D} = PeDa \quad (4.17)$$

Ainsi, le déséquilibre moyen  $\bar{C}'$  au sein d'un pore est lié au déséquilibre  $\bar{c}'(\rho = 1, t)$  à l'interface entre le pore et ses canaux par

$$\bar{c}'(\rho' = 1, t) = \frac{\omega^2}{3PeDa} \bar{C}'(t) \quad (4.18)$$

### 4.3 Transport réactif dans le réseau de pores

Nous souhaitons, dans cette partie, formuler un système composé de  $N_{\text{pore}}$  équations de conservation du flux (où  $N_{\text{pores}}$  est le nombre de pores du réseau), que nous devons résoudre pour déterminer les  $N_{\text{pore}}$  valeurs de la fonction propre ( $\bar{\mathcal{X}}_0$ ) aux nœuds du réseau.

Toutefois, il nous faut considérer une inconnue supplémentaire : le temps caractéristique de la décroissance exponentielle de la concentration en régime asymptotique  $\Upsilon^{-1}$ . Cette fréquence gouvernera la vitesse de décroissance de la fonction propre en régime asymptotique. Cette inconnue sera contrainte par une nouvelle équation issue de la normalisation de la fonction propre.

Par souci de lisibilité, nous noterons

$$\bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_{mk}, z') = \bar{\mathcal{X}}_{0,mk}(z') \quad Pe^\dagger(\mathbf{x}_{mk}) = Pe_{mk}^\dagger \quad PeDa^\dagger(\mathbf{x}_{mk}) = PeDa_{mk}^\dagger \quad (4.19)$$

De même, par analogie, nous noterons le déséquilibre à l'interface entre un pore et un canal  $\bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_m, \rho' = 1)$  de façon abrégée sous la forme  $\bar{\mathcal{X}}_{0,m}$ .

#### 4.3.1 Expression des flux

Afin de déterminer les relations fonctionnelles liant les valeurs des fonctions propres aux nœuds du réseau entre elles ( $\bar{\mathcal{X}}_{0,m}$ ), nous appliquons le principe de continuité du flux aux interfaces entre les éléments du réseau.

### 4.3.1.1 Problème de jonction entre demi-canaux

Dans le modèle de réseau choisi, les connexions entre les nœuds (pores) sont composées de deux demi-canaux. Or, les profils longitudinaux obtenus précédemment dépendent des valeurs des fonctions propres  $\bar{\mathcal{X}}_0$  aux limites de ces demi-canaux. De plus, nous ne connaissons explicitement que les valeurs aux nœuds de notre réseau. Ainsi, nous utiliserons la conservation du flux à l'interface entre ces deux demi-canaux afin de trouver le lien entre les valeurs des fonctions propres de deux pores connectés.

Par convention, le canal sera orienté du pore adjacent vers le pore voisin. L'égalité entre le flux sortant du canal (d'indice  $mk$ ), et celui entrant dans le canal voisin (d'indice  $MK$ ) donne

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{int}} &= \left[ - \left. \frac{d\bar{\mathcal{X}}_{0,mk}}{dz'_{mk}} \right|_{\text{int}} + Pe_{mk}^* \bar{\mathcal{X}}_{0,\text{int}} \right] \frac{D_{mk}^* S_{mk}}{L_{mk}} \\ &= - \left[ - \left. \frac{d\bar{\mathcal{X}}_{0,MK}}{dz'_{MK}} \right|_{\text{int}} + Pe_{MK}^* \bar{\mathcal{X}}_{0,\text{int}} \right] \frac{D_{MK}^* S_{MK}}{L_{MK}}\end{aligned}\quad (4.20)$$

À l'interface du canal d'indice  $mk$ ,  $z' = 1$ , la valeur de la fonction propre  $\bar{\mathcal{X}}_0$  peut s'écrire sous la forme

$$\bar{\mathcal{X}}_{0,\text{int}} = \frac{A_{mk} \bar{\mathcal{X}}_{0,m} + A_{MK} \bar{\mathcal{X}}_{0,M}}{B_{mk} + B_{MK}} \quad \text{avec} \quad \Phi_{\text{int}} = A \bar{\mathcal{X}}_0 + B \bar{\mathcal{X}}_{0,\text{int}} \quad \text{où} \quad \bar{\mathcal{X}}_0 = \begin{cases} \bar{\mathcal{X}}_{0,m} \\ \bar{\mathcal{X}}_{0,M} \end{cases} \quad (4.21)$$

Les groupements  $A_{mk}$  et  $B_{mk}$ , dépendant des caractéristiques du transport réactif du demi-canal  $mk$  uniquement, sont définis tant pour des questions de clarté que pour des raisons pratiques de programmation

$$A_{mk} = \frac{\omega_{mk} \exp(Pe_{mk}^\dagger/2) D_{mk}^* S_{mk}}{\mathcal{S}(\omega_{mk}) L_{mk}}, \quad B_{mk} = \left( \frac{3}{2} Pe_{mk}^\dagger - \frac{\omega_{mk} \mathcal{C}(\omega_{mk})}{\mathcal{S}(\omega_{mk})} \right) \frac{D_{mk}^* S_{mk}}{L_{mk}}$$

Les fonctions  $\mathcal{S}(\omega)$  et  $\mathcal{C}(\omega)$  sont définies via l'équation (4.13).

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

Pour déterminer les valeurs des fonctions propres aux nœuds, nous devons écrire la conservation du flux dans chaque pore, et donc exprimer le flux  $\Phi_{mk}$  de soluté entrant dans le pore  $m$  en provenance de son  $k$ -ième voisin. A cette fin, nous calculons le flux à l'entrée du seuil (d'indice  $mk$ )

$$\Phi_{mk} = - \left[ \left. \frac{d\bar{\mathcal{X}}_{0,mk}}{dz'_{mk}} \right|_{z'=0} + Pe_{mk}^\dagger \bar{\mathcal{X}}_{0,m} \right] \frac{D_{mk}^* S_{mk}}{L_{mk}} \quad (4.22)$$

où  $\bar{\mathcal{X}}_{0,m}$  correspond à la valeur du déséquilibre à l'interface entre pore et seuil. Cette valeur est potentiellement différente du déséquilibre moyen dans ce pore  $\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$ .

La dérivée en  $z' = 0$  dans l'expression (4.22) s'écrit en fonction des valeurs aux interfaces pore/seuil et seuil/seuil, notées respectivement  $\bar{\mathcal{X}}_{0,m}$  et  $\bar{\mathcal{X}}_{0,\text{int}}$  (4.14). L'expression de cette dernière est ensuite développée (via (4.21)) pour avoir un résultat ne dépendant que des valeurs

aux nœuds et des caractéristiques intrinsèques des seuils

$$\Phi_{mk} = \bar{A}_{mk}\bar{\mathcal{X}}_{0,int} + \bar{B}_{mk}\bar{\mathcal{X}}_{0,m} \quad \text{ou encore} \quad \Phi_{mk} = \phi_{mk}\bar{\mathcal{X}}_{0,m} + \psi_{mk}\bar{\mathcal{X}}_{0,M} \quad (4.23)$$

Les composantes  $\phi$  et  $\psi$  dépendent des propriétés des deux demi-canaux entre les pores  $m$  et  $M = \text{Voisin}_{mk}$ . Ils sont donc eux-mêmes déduits de groupements propres à chaque seuil. Par analogie avec le point précédent, ils seront notés  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$

$$\bar{A} = 3Pe_i^\dagger F - B \quad \text{et} \quad \bar{B} = -A \quad (4.24)$$

$$\phi_{mk} = \bar{B}_{mk} + \frac{\bar{A}_{mk}A_{mk}}{B_{mk} + B_{MK}} \quad \text{et} \quad \psi_{mk} = \frac{\bar{A}_{mk}A_{MK}}{B_{mk} + B_{MK}} \quad (4.25)$$

Les groupements  $A$ ,  $\bar{A}$ ,  $B$ ,  $\bar{B}$ ,  $F$ ,  $\phi$ ,  $\psi$ , présentés dans cette partie pour exprimer les flux de  $\bar{\mathcal{X}}_0$ , sont des fonctions des régimes d'écoulement et de réaction dans le canal :  $Pe^\dagger(\mathbf{x}_{mk})$  et  $PeDa^\dagger(\mathbf{x}_{mk})$  (dépendant de  $\Upsilon$ ).

### 4.3.2 Bilan de flux aux nœuds du réseau

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la répartition du soluté dans un pore peut prendre deux formes différentes suivant le signe des flux sortants de ce pore. Ainsi, nous proposons la notation suivante afin de lier le déséquilibre chimique moyen dans cet élément (noté  $\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$ ) à la valeur à l'interface pore/seuil (noté  $\bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_m, \rho' = 1)$ )

$$\bar{\mathcal{X}}_0(\mathbf{x}_m, \rho' = 1) = \xi_m \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} \quad \text{où} \quad \xi = \begin{cases} 1 & \text{mélangeur parfait} \\ \frac{\omega^2}{3PeDa} & \text{diffusion} \end{cases} \quad (4.26)$$

Après intégration, l'expression du transport réactif dans chaque pore, il est possible d'écrire le bilan global dans le pore  $m$  sous la forme

$$\frac{(\gamma_{0,m}^* - \Upsilon)L^2}{D} V'_m \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} = \sum_{k=1}^{n_m} \Phi_{mk}' \quad (4.27)$$

où  $V'_m$  est le volume du pore  $m$ ,  $n_m$  le nombre de ses voisins et  $\Phi'_{mk}$  le flux (adimensionné par  $DS_{moy}/L_{moy}$ ) entrant dans  $m$  en provenance de son  $k$ -ième voisin (cf. (4.22)).

En explicitant les flux en fonction des valeurs de la fonction propre aux nœuds du réseau (4.21), et en normalisant par le coefficient de diffusion moléculaire  $D$  au lieu du coefficient de dispersion du réseau  $\bar{D}^*$  encore inconnu, la  $m$ -ième équation du réseau devient

$$-V'_m \Upsilon' \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} + \left( PeDa_m^* V'_m - \sum_{k=1}^{n_m} \phi'_{mk} \right) \xi_m \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} - \sum_{k=1}^{n_m} \psi'_{mk} \xi_M \tilde{\mathcal{X}}_{0,M} = 0 \quad (4.28)$$

$$\text{où} \quad PeDa_m^* = \frac{\gamma_{0,m}^* L^2}{D}$$

où les grandeurs adimensionnées sont notées par un prime.

Cette équation est non linéaire en raison, notamment, du produit des deux inconnues  $\Upsilon'$  et

$\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$ . Notons que  $\Upsilon'$  intervient aussi dans les coefficients  $\phi'_{mk}$  et  $\psi'_{mk}$  comme expliqué à la fin du paragraphe précédent.

### 4.3.3 Équation de fermeture du système

Notre système comporte  $N_{\text{pores}}$  équations et il fait intervenir  $N_{\text{pores}} + 1$  inconnues (les  $N_{\text{pores}}$  valeurs aux pores de  $\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$  ainsi que  $\Upsilon$ ). Il nous manque ainsi une équation de fermeture pour contraindre notre système.

Nous utilisons ici une équation de normalisation de la fonction propre afin de clore le système. En effet, il est à noter que la fonction propre a été définie comme ayant une valeur moyenne unitaire sur l'ensemble du réseau. Ceci évite de converger vers la solution permanente trivialement nulle, pour au contraire chercher la solution asymptotique, caractérisée par un champ constant dans le temps (moyennant une décroissance exponentielle en temps). Par conséquent, les inconnues normalisées  $\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$  sont contraintes par l'égalité suivante

$$\sum_{m=1}^{N_p} \sum_{k=0}^{n_m} \left( \int_0^1 \tilde{\mathcal{X}}_{0,mk}(z') dz' - 1 \right) V'_{mk} = 0 \quad (4.29)$$

où  $\tilde{\mathcal{X}}_{0,mk}$  est la valeur moyennée de la fonction propre sur la section du canal  $k$  du pore  $m$ . Par extension, la moyenne de la fonction propre sur le pore  $\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$  sera repérée par l'indice 0 lors de la sommation.

L'intégrale de l'équation (4.29) n'est pas une variable indépendante, dans le sens où elle ne sera pas définie comme une inconnue du système matriciel. Cependant, nous avons besoin de l'utiliser dans les équations à résoudre. Aussi, nous devons l'exprimer, à l'instar du flux  $\Phi_{mk}$ , en fonction des valeurs aux nœuds

$$\tilde{\mathcal{X}}_{0,mk} = a_{mk} \bar{\mathcal{X}}_{0,int} + b_{mk} \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} \quad \text{ou bien} \quad \tilde{\mathcal{X}}_{0,mk} = \mu_{mk} \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} + \nu_{mk} \tilde{\mathcal{X}}_{0,M} \quad (4.30a)$$

$$\text{avec} \quad \mu_{mk} = b_{mk} + \frac{a_{mk} A_{mk}}{B_{mk} + B_{MK}} \quad \text{et} \quad \nu_{mk} = \frac{a_{mk} A_{MK}}{B_{mk} + B_{MK}} \quad (4.30b)$$

Les paramètres  $a$  et  $b$  (sans dimension) sont calculés en écrivant l'équation bilan du demi-canal. Nous aurions pu aussi les déterminer en intégrant directement le profil longitudinal (4.13) (ou (4.9) si  $\Delta(\mathbf{x}_{mk}) < 0$ )

$$a_{mk} = -\frac{\bar{A}_{mk} - B_{mk}}{F_{mk} Pe Da_{mk}^\dagger} \quad \text{et} \quad b_{mk} = -\frac{A_{mk} + \bar{B}_{mk}}{F_{mk} Pe Da_{mk}^\dagger} \quad (4.31)$$

Pour le système matriciel, il paraît judicieux, à l'instar de l'équation (4.28), de regrouper les paramètres en facteur d'une même inconnue (ou comme précédemment, du produit de ces inconnues). En appelant  $M$  et  $K$  les indices permettant de repérer le demi-canal voisin au  $k$ -ième demi-canal adjacent au pore  $m$ , nous obtenons

$$\sum_{m=1}^{N_p} \left( V'_m + \sum_{k=1}^{n_m} (\mu_{mk} V'_{mk} + \nu_{MK} V'_{MK}) \right) \xi_m \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} = \sum_{m=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{n_m} V'_{mk} \quad (4.32)$$

## 4.4 Méthode de résolution du champ de concentration

Nous sommes en présence d'un système non linéaire de  $N_{\text{pores}} + 1$  équations (conservations + contrainte de normalisation) à  $N_{\text{pores}} + 1$  inconnues ( $\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$  et  $\Upsilon'$ ). Nous proposons de le résoudre par la méthode de Newton-Raphson.

### 4.4.1 Algorithme de Newton-Raphson (Press *et al.*, 1992)

Cette méthode est une des plus simples existantes pour trouver une racine d'un problème multidimensionnel, à condition qu'il soit possible d'évaluer les dérivées des fonctions. Elle possède une convergence quadratique, *i.e.* le nombre de chiffres significatifs double à chaque itération. En revanche, elle peut ne pas converger si le choix initial est trop loin de la solution. Supposons un système de  $n$  relations, fonction de  $n$  variables, que l'on cherche à annuler

$$\forall m \in \llbracket 1, n \rrbracket, \quad F_m(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (4.33)$$

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

$$F_m(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = F_m(\mathbf{x}) + \sum_{l=1}^n \frac{\partial F_m}{\partial x_l} \delta x_l + o(\|\delta\mathbf{x}\|^2) \quad (4.34)$$

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

$$\mathbf{J}_{ml} = \frac{\partial F_m}{\partial x_l} \quad (4.35)$$

En notation matricielle, l'équation (4.34) s'écrit donc

$$\mathbf{F}(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{x} + o(\|\delta\mathbf{x}\|^2) \quad (4.36)$$

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

$$\mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{x} = -\mathbf{F}(\mathbf{x}) \quad (4.37)$$

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

$$\mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{x}_{\text{old}} + \delta\mathbf{x} \quad (4.38)$$

Remarquons que cette méthode ne donne, au mieux, qu'un zéro parmi tous les possibles. Qui plus est, rien ne garantit que ce zéro soit la plus proche solution de l'hypothèse initiale : tout dépend du gradient. Il est possible d'accroître la probabilité de convergence vers le zéro proche en relaxant les corrections proposées par l'intermédiaire d'un coefficient  $\rho$  défini par  $\mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{x}_{\text{old}} + \rho\delta\mathbf{x}$  avec  $0 < \rho \leq 1$ . En diminuant la longueur du pas, nous forçons le vecteur

solution à suivre la "courbe"  $\mathbf{F}$  (Figure 4.1b). En contrepartie, la solution peut être confinée autour d'un minimum local (Figure 4.1c).

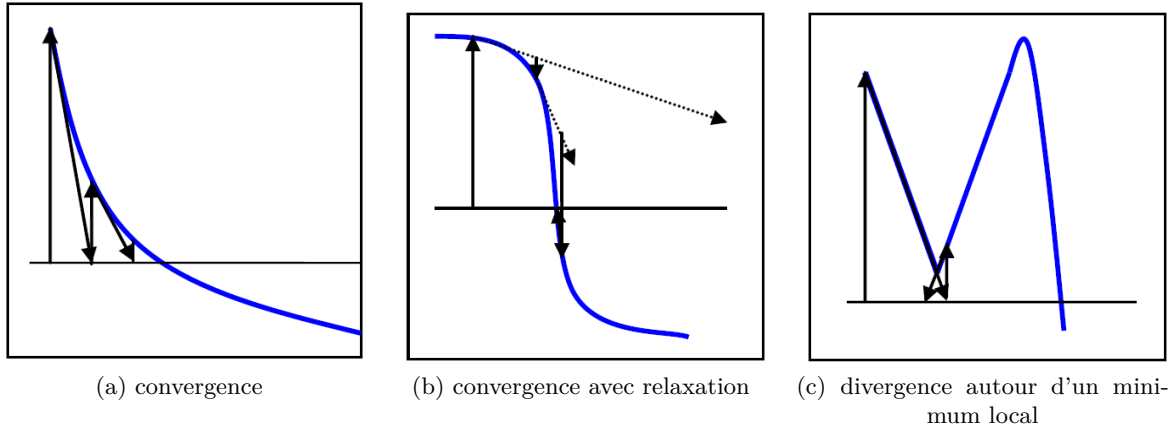


FIGURE 4.1 – Interprétation géométrique de la méthode de Newton-Raphson

#### 4.4.2 Système à résoudre

Posons un champ de valeurs pour  $\tilde{\mathcal{X}}_{i,m}$  et une fréquence de décroissance du déséquilibre  $\Upsilon$ . Puisque nous n'avons *a priori* aucune indication sur ce champ, nous proposons d'initialiser toutes les concentrations à la valeur moyenne adimensionnée, autrement dit 1. Déterminons maintenant les coefficients de la Jacobienne pour le nœud  $i$ , en écrivant les dérivées partielles de l'équation de conservation (4.28). Afin d'accroître la rapidité de convergence, ces coefficients seront ensuite normés par le terme diagonal s'il est non nul (Press *et al.*, 1992)

$$F_m \left( (\tilde{\mathcal{X}}_{0,l})_{l \in \llbracket 1, N \rrbracket}, \Upsilon' \right) = -V'_m \Upsilon' \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} + \left( Pe Da'_m V'_m - \sum_{k=1}^{n_m} \phi'_{mk} \right) \xi_m \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} - \sum_{k=1}^{n_m} \psi'_{mk} \xi_M \tilde{\mathcal{X}}_{0,M} = 0$$

Remarquons que, puisque les coefficients  $\phi$  et  $\psi$  ne sont pas indépendants des inconnues du système, ils devront être redéterminés avant chaque nouvelle itération de l'algorithme de Newton-Raphson. L'équation liée à la normalisation donne quant à elle (cf. (4.32))

$$F_{N+1} \left( (\tilde{\mathcal{X}}_{0,l})_{l \in \llbracket 1, N \rrbracket}, \Upsilon' \right) = \sum_{m=1}^{N_p} \left( V'_m + \sum_{k=1}^{n_m} (\mu_{mk} V'_{mk} + \nu_{MK} V'_{MK}) \right) \xi_m \tilde{\mathcal{X}}_{0,m} - \sum_{m=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{n_m} V'_{mk} = 0$$

#### 4.4.3 Exemple de représentation de la Jacobienne

De façon générale, la matrice Jacobienne se présente comme la dérivée partielle de chaque fonction  $F_i$  suivant chaque inconnue  $\tilde{\mathcal{X}}_{0,m}$  (4.35). Elle a pour dimensions  $(N_{\text{pores}}+1) \times (N_{\text{pores}}+1)$ , et est principalement creuse. En effet, les  $N_{\text{pores}}$  premières lignes de  $\mathbf{J}$  sont déduites du bilan de masse effectué dans chaque pore (4.28) et ne comportent que quelques coefficients non nuls (un coefficient diagonal relatif au pore, un coefficient spécifique aux variations suivant  $\Upsilon$  et autant de coefficients que le pore considéré comporte de voisins). La dernière ligne, relative à l'équation de normalisation (4.32), est quant à elle pleine car (4.32) fait intervenir chaque inconnue du système.

Dans le cas d'un réseau de pores régulier à 2 dimensions, cette matrice Jacobienne prend une forme multi-diagonale qui peut être schématisée par la Figure 4.2. Les quelques singularités présentent sur cette figure (ronds bleus et verts) sont dues à la périodicité du réseau.

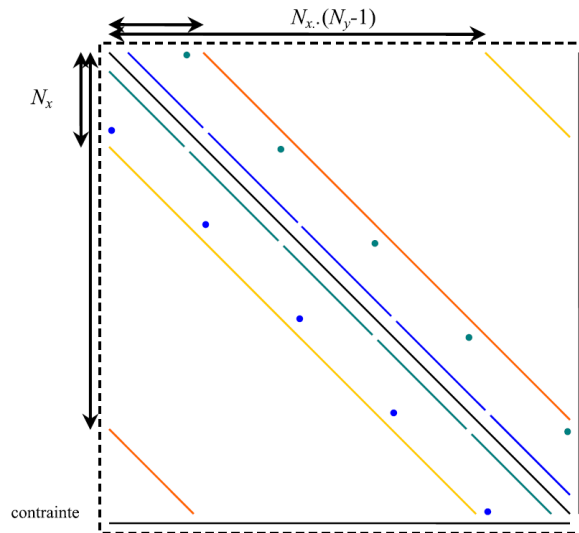


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la Jacobienne pour un réseau bidimensionnel régulier de  $N_x \times N_y$  pores.

## 4.5 Modifications structurales et implication sur la perméabilité

Afin de prendre en compte les variations de porosité induites par la réaction chimique aux parois, il nous faut évaluer la vitesse de l'interface roche/fluide au sein du milieu poreux. Nous supposons dans la suite que la réaction chimique n'influe pas sur la forme globale de chaque élément. De plus, en considérant la déformation d'un capillaire cylindrique, le calcul de la vitesse moyenne de la paroi revient à déterminer la dérivée temporelle du rayon de ce cylindre

$$\frac{dR'}{dt'} = \pm \frac{\gamma^*}{\Upsilon} \tilde{\mathcal{X}}_0 \quad (4.39)$$

où  $R'$  est le rayon de l'élément normalisé par le rayon moyen du réseau,  $\gamma^*$  la vitesse de réaction apparente au sein de l'élément,  $\Upsilon$  la relaxation temporelle du milieu poreux,  $\tilde{\mathcal{X}}_0$  le déséquilibre chimique moyen dans l'élément. Le signe de cette dérivée dépend du sens de la réaction (positif pour une dissolution, et négatif pour une déposition).

Nous étendrons cette écriture de la déformation du réseau à tous les éléments le constituant, quelles que soient les formes choisies initialement pour les canaux et les pores.

Nous pourrons alors, après un nouveau calcul du champ de pression, recalculer la perméabilité du réseau après modification de la structure poreuse.

La variation de porosité étant déduite de la variation du rayon de chaque élément, nous pourrons alors tracer les courbes de variation de perméabilité en fonction de la variation de porosité pour les différents régimes réactionnels décrits par  $Pe$  et  $PeDa$ .

## 4.6 Coefficients macroscopiques à l'échelle du réseau

Dans cette partie, nous utiliserons pour la seconde fois la théorie des moments en l'appliquant à l'ensemble du réseau de pores. Contrairement à la détermination des coefficients représentatifs du transport réactif dans chaque géométrie élémentaire (Chapitre 2), nous appliquons la théorie

des moments en considérant que  $q_0$  correspond au réseau de pores et que  $Q_\infty$  représente une maille du modèle de réservoir.

#### 4.6.1 Expression de $\bar{\gamma}^*$

Il est possible de généraliser à l'ensemble du réseau l'équation définissant le transport réactif au sein d'un canal (4.4). En effet, la vitesse étant supposée nulle dans les pores du réseau, le terme convectif de (4.4) y est nul. De même, le terme de dispersion est équivalent à la diffusion moléculaire. Dans le cas où l'on fait l'hypothèse d'un pore agissant comme un mélangeur parfait, le terme diffusif est négligé, ce qui est compatible avec le profil constant imposé dans ce cas. En combinant la définition de  $\Upsilon$  présentée en (2.28) (où  $\lambda_0 = \Upsilon$ ) avec l'équation (4.4), nous arrivons à l'expression

$$-\Upsilon \bar{\mathcal{X}}_0 + \nabla_{q_0} \cdot \left( \mathcal{J}_{q_0}^*(\bar{\mathcal{X}}_0) \right) + \gamma^* \bar{\mathcal{X}}_0 = 0$$

où  $\mathcal{J}_{q_0}^*(\bar{\mathcal{X}}_0) = \bar{\mathcal{X}}_0 \mathbf{v}^* - \mathbf{D}^* \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0$  représente le flux de convection-diffusion de  $\bar{\mathcal{X}}_0$ .

Nous intégrons ensuite cette expression sur l'ensemble de  $q_0$ . En appliquant le théorème de la divergence au terme de convection diffusion, on obtient

$$\int_{q_0} \Upsilon \bar{\mathcal{X}}_0 d^3 \mathbf{x} - \int_{q_0} \gamma^* \bar{\mathcal{X}}_0 d^3 \mathbf{x} = \int_{\delta q_0} \left( \mathcal{J}_{q_0}^*(\bar{\mathcal{X}}_0) \right) \cdot d^2 \mathbf{s}$$

Or, les conditions de périodicité de  $\mathcal{X}_0$  sur  $q_0$  (2.22c) impliquent que le bilan de flux convecto-diffusif aux frontières de  $q_0$  est nul. Ainsi  $\int_{\delta q_0} \left( \mathcal{J}_{q_0}^*(\bar{\mathcal{X}}_0) \right) \cdot d\mathbf{s} = 0$ . Comme  $\Upsilon$  est indépendant des coordonnées d'espace de  $q_0$ , on obtient

$$\bar{\gamma}^* = \Upsilon = \frac{\int_{q_0} (\gamma^* \mathcal{X}_0) d^3 \mathbf{x}}{\int_{q_0} \mathcal{X}_0 d^3 \mathbf{x}}$$

Enfin le formalisme de l'approche réseau de pores nous permet de scinder les intégrales volumiques de la façon suivante

$$\int_{q_0} (u) d^3 \mathbf{x} = \sum_{m=1}^{N_{\text{pore}}} \sum_{k=0}^{n_m} \int_{S_{mk}} \int_0^{L_{mk}} (u) dz d^2 \mathbf{s} \quad (4.40)$$

Suivant un tel formalisme, l'expression précédente de  $\bar{\gamma}^*$  s'écrit

$$\bar{\gamma}^* = \frac{\sum_{mk} \gamma_{mk}^* \tilde{\mathcal{X}}_{0,mk} V_{mk}}{\sum_{mk} \tilde{\mathcal{X}}_{0,mk} V_{mk}} \quad (4.41)$$

Le coefficient macroscopique de réaction correspond alors à la moyenne des vitesses réactionnelles effectives de chaque élément pondérées par la quantité de soluté que cet élément contient.



### 4.6.2 Expression de $\bar{\mathbf{v}}^*$

L'application de la théorie des moments à un réseau de pores nous permet d'obtenir le coefficient de convection (2.40). Or, cette écriture de  $\bar{\mathbf{v}}^*$  nécessite de connaître  $\mathcal{Y}_0$  qui est la première fonction propre du système adjoint (2.23).

En comparant les opérateurs  $\mathcal{L}_{q_0}$  et  $\mathcal{Q}_{q_0}$ , on se rend compte que seul le sens de l'écoulement diffère entre les deux. Ainsi, en appliquant le même raisonnement que pour  $\mathcal{X}_0$  dans la partie précédente, il nous est possible de calculer le champ  $\mathcal{Y}_0$  moyennant une seconde résolution d'un système non-linéaire.

Remarque : Les valeurs propres associées aux opérateurs  $\mathcal{L}_{q_0}$  et  $\mathcal{Q}_{q_0}$  étant les mêmes (cf. paragraphe 2.4), le terme de relaxation temporelle  $\Upsilon$  est inchangé suite au changement de signe de l'écoulement. On pourra donc partir de la solution obtenue pour  $\mathcal{X}_0$  afin d'accélérer la convergence lors du calcul de  $\mathcal{Y}_0$ .

En adaptant l'écriture (2.40) au formalisme du réseau de pores (4.40), on obtient

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{\sum_{mk} \left[ \int_{V_{mk}} \mathbf{v}_{mk} \mathcal{X}_{0,mk} \mathcal{Y}_{0,mk} d^3 \mathbf{x} + D \int_{V_{mk}} \mathcal{X}_{0,mk} \nabla \cdot \mathcal{Y}_{0,mk} - \mathcal{Y}_{0,mk} \nabla \cdot \mathcal{X}_{0,mk} d^3 \mathbf{x} \right]}{\int_{V_{mk}} \mathcal{X}_{0,mk} \mathcal{Y}_{0,mk} d^3 \mathbf{x}}$$

Par construction de l'approche réseau de pores, la vitesse du soluté au sein des pores est considérée comme nulle. De plus, en reprenant l'écriture de la définition des profils transversaux au sein des canaux, on peut écrire les fonctions propres  $\mathcal{X}_0$  et  $\mathcal{Y}_0$  sous la forme

$$\mathcal{X}_0(\mathbf{x}_{mk}, \rho, \theta, z') = \bar{\mathcal{X}}_{0,mk}(z') p_{\mathcal{X}_0}(\rho, \theta) \quad (4.42a)$$

$$\mathcal{Y}_0(\mathbf{x}_{mk}, \rho, \theta, z') = \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk}(z') p_{\mathcal{Y}_0}(\rho, \theta) \quad (4.42b)$$

Remarque : Du fait de la géométrie des canaux et des pores, les profils transversaux de  $\mathcal{X}_0$  et  $\mathcal{Y}_0$  sont confondus :  $p_{\mathcal{Y}_0} = p_{\mathcal{X}_0}$ . En effet, le champ de vitesse y est perpendiculaire à l'écoulement. Ainsi, la vitesse n'a pas d'influence sur le profil transversal du déséquilibre. Des explications détaillées de ce point sont proposées dans la Section 2.5.

L'équation (2.40) peut alors s'écrire sous la forme

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{\sum_{mk} \left[ \bar{\mathbf{v}}_{mk} \left( \int_S p_{\mathcal{X}_0}^2 p_v d^2 \mathbf{s} \right) \int_0^L \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} dz + D \int_0^L \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \frac{d\bar{\mathcal{Y}}_{0,mk}}{dz} - \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} \frac{d\bar{\mathcal{X}}_{0,mk}}{dz} dz \mathbf{z}_{mk} \right]}{\sum_{mk} \int_0^1 \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} dz' V_{mk}}$$

Il est possible de faire intervenir les coefficients de chaque canal (4.5b)  $(\bar{\mathbf{v}}_{mk} \left( \int_S p_{\mathcal{X}_0}^2 p_v d^2 \mathbf{s} \right) = v^* \mathbf{z})$

pour obtenir l'expression finale de  $\bar{\mathbf{v}}^*$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{\sum_{mk} \left[ v_{mk}^* \int_0^1 \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} dz' + D/L \int_0^1 \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \frac{d\bar{\mathcal{Y}}_{0,mk}}{dz'} - \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} \frac{d\bar{\mathcal{X}}_{0,mk}}{dz'} dz' \right] V_{mk} \mathbf{z}_{mk}}{\sum_{mk} \int_0^1 \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} dz' V_{mk}} \quad (4.43)$$

D'un point de vue pratique, nous connaissons les formes analytiques possibles de  $\bar{\mathcal{X}}_{0,mk}(z)$  et  $\bar{\mathcal{Y}}_{0,mk}(z)$  suivant le signe de leurs discriminants respectifs dans chaque canal ((4.13) et (4.9)). Il nous est donc théoriquement possible d'exprimer analytiquement les intégrales composant le coefficient macroscopique de vitesse. Cependant, bien qu'il ne s'agisse que de fonctions trigonométriques (sin et cos) et hyperboliques (sh et ch), la résolution de ces intégrales ainsi que leurs mises en forme pour être utilisables, s'avèrent ardues. C'est pourquoi nous avons décidé de résoudre ces intégrales numériquement.

### 4.6.3 Expression de $\bar{\mathbf{D}}^*$

De la même façon que pour  $\bar{\mathbf{v}}^*$ , l'application de la théorie des moments nous permet de trouver une expression pour  $\bar{\mathbf{D}}^*$  (2.54). En adaptant cette expression au formalisme issu de la résolution du transport au sein du réseau de pores, il est possible d'écrire  $\bar{\mathbf{D}}^*$  de la façon suivante

$$\bar{\mathbf{D}}^* = D\mathbf{I} + \frac{\int_0^1 D \bar{\mathcal{X}}_0 \bar{\mathcal{Y}}_0 \left( \int_S p \bar{\mathcal{X}}_0^t (\nabla_{q_0} \check{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla_{q_0} \check{\mathbf{B}}) d^2\mathbf{s} \right) dz' V_{mk}}{\sum_{mk} \int_0^1 \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} dz' V_{mk}}$$

En supposant que la variation de  $\check{\mathbf{B}}$  suivant l'axe d'écoulement est négligeable au premier ordre, le gradient de  $\check{\mathbf{B}}$  dans un canal du réseau de pores coïncide avec son homologue dans un canal infini de même géométrie

$$\nabla_{q_0} \check{\mathbf{B}} \approx \nabla_s \check{\mathbf{B}} \quad (4.44)$$

Dans ce cas, il est possible de faire apparaître les coefficients de dispersion (4.5d) de chaque canal dans l'expression finale de  $\bar{\mathbf{D}}^*$

$$\bar{\mathbf{D}}^* = D \left[ \mathbf{I} + \frac{\sum_{mk} D'_{mk} \left( \int_0^1 \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} dz' \right) V_{mk} \mathbf{z}_{mk} \otimes \mathbf{z}_{mk}}{\sum_{mk} \int_0^1 \bar{\mathcal{X}}_{0,mk} \bar{\mathcal{Y}}_{0,mk} dz' V_{mk}} \right] \quad (4.45)$$

avec  $D'_{mk} = D_{mk}^*/D - 1$ .

Remarque : Encore une fois, comme la vitesse du fluide est supposée nulle dans les pores, les pores ne contribuent pas à la dispersion du soluté ( $D'_{m0} = 0$ ).

De façon analogue à  $\bar{\mathbf{v}}^*$ , les intégrales utilisées dans l'expression de  $\bar{\mathbf{D}}^*$  sont calculées numériquement.

Ainsi, nous avons vu que le formalisme du réseau de pores nous permet de déterminer les coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif à l'échelle de Darcy ( $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  et  $\bar{\mathbf{D}}^*$ ) en ne nécessitant que la résolution des fonctions propres  $\mathcal{X}_0$  et  $\mathcal{Y}_0$ .

## 4.7 Algorithme général

L'évolution de la géométrie due à la réaction est prise en compte de façon itérative par le code. L'algorithme présentant le processus de prise en compte des variations de porosité est détaillé dans la Figure 4.3.

Pour une géométrie de départ donnée, le champ de vitesse est calculé à l'étape 1 en imposant une différence de pression arbitraire entre l'entrée et la sortie du réseau. La démarche employée pour résoudre ce champ de vitesse est développée dans la section 3.2. Ensuite, les propriétés pétrophysiques de ce réseau sont calculées, à savoir la porosité, la perméabilité, le facteur de formation ainsi que la vitesse interstitielle du fluide qui s'avère être primordiale pour fixer les conditions de simulation du transport réactif. Lors de l'étape 2, une correction linéaire est appliquée à la différence de pression pour ajuster le champ de vitesse au nombre de Péclet  $Pe$  imposé. Au cours de l'étape 3, grâce à la tabulation des coefficients macroscopiques à l'échelle du pore  $\gamma^*$ ,  $v^*$  et  $D^*$  déterminée par Algive *et al.* (2010) et rappelée dans la Table 2.2, ces coefficients sont calculés pour chaque élément du réseau de pores. Pendant l'étape 4, le champ de concentration est résolu en suivant la méthode développée tout au long de ce chapitre, aboutissant ainsi à la détermination de  $\mathcal{X}_0$ . De façon analogue, le calcul de  $\mathcal{Y}_0$ , nécessaire pour la détermination des coefficients macroscopiques à l'échelle de la carotte, est effectué en répétant l'étape 4 en inversant le sens du champ de vitesse. Une fois les fonctions propres  $\mathcal{X}_0$  et  $\mathcal{Y}_0$  calculées sur l'ensemble du réseau, nous sommes en mesure de quantifier les coefficients macroscopiques  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  et  $\bar{\mathbf{D}}^*$  lors de l'étape 5 (4.41), (4.43) et (4.45). À l'étape 6, l'évolution de la géométrie du milieu poreux est prise en compte et un nouveau réseau est obtenu. L'épaisseur de la couche déposée ou dissoute est ajustée de façon à obtenir une légère variation du nouveau champ de vitesse. En effet, le champ de vitesse est supposé constant au cours de chaque itération de calcul du transport réactif. Toutes ces étapes peuvent être itérées (étape 7).

À la fin de la simulation, les lois constitutives de porosité/perméabilité au même titre que les coefficients macroscopiques à l'échelle de la carotte sont obtenues à partir de l'évolution du réseau de pores.

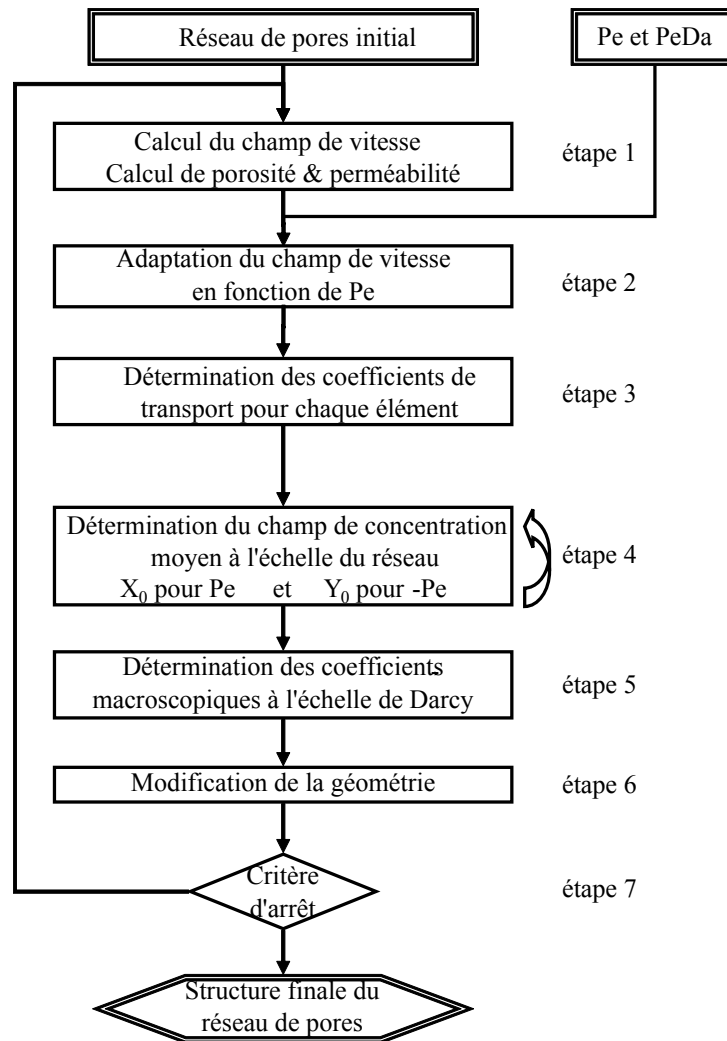


FIGURE 4.3 – Algorithme général de la résolution du transport réactif en milieu poreux par l'intermédiaire de l'approche réseau de pores.



## Troisième partie

# Validation

*The more you understand what is wrong with a figure,  
the more valuable that figure becomes.*

Lord Kelvin



## Chapitre 5

# Comparaison de l'approche réseau de pores avec la résolution directe des équations locales

### Sommaire

---

5.1	Présentation de l'approche locale . . . . .	81
5.2	Résultats principaux . . . . .	83
5.3	Publication 1 . . . . .	86

---

Ce chapitre est consacré à la validation du formalisme utilisé pour résoudre le transport réactif par l'approche PNM exposée dans les chapitres 3 et 4. Pour ce faire, deux réseaux de pores synthétiques ont été construits de façon à faciliter la comparaison avec une approche locale appelée PSM (Pore Scale Model). Cette approche est basée sur la résolution directe des équations locales du transport réactif sur un maillage cubique tridimensionnel de voxels solides et vides où l'interface est lissée par la méthode *Level Set*. Les résultats de ce chapitre sont présentés et discutés dans l'article en soumission.

### 5.1 Présentation de l'approche locale

Nous présentons ici succinctement l'approche PSM, développée dans le cadre de la thèse de Vu (2012). Elle est basée sur la résolution par différences finies des équations locales décrivant le transport réactif (1.8). Les trois opérateurs différentiels dans ces équations – à savoir : une dérivée spatiale du premier ordre ( $\nabla$ ), une dérivée spatiale du second ordre ( $\nabla^2$ ) et une dérivée temporelle ( $\partial/\partial t$ ) – sont discrétisés et exprimés en fonction des inconnues au voisinage du point de calcul. Par exemple, la dérivée du second ordre du déséquilibre chimique  $c'$  sur une géométrie unidimensionnelle en un point  $i$  d'une subdivision  $\{x_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ , pour une précision à l'ordre 4, s'écrit

$$\left. \frac{d^2 c'}{dx^2} \right|_{x_i} = \frac{-c'(x_{i-2}) + 16c'(x_{i-1}) - 30c'(x_i) + 16c'(x_{i+1}) - c'(x_{i+2}))}{12\Delta x^2} + O(\Delta x^4) \quad (5.1)$$



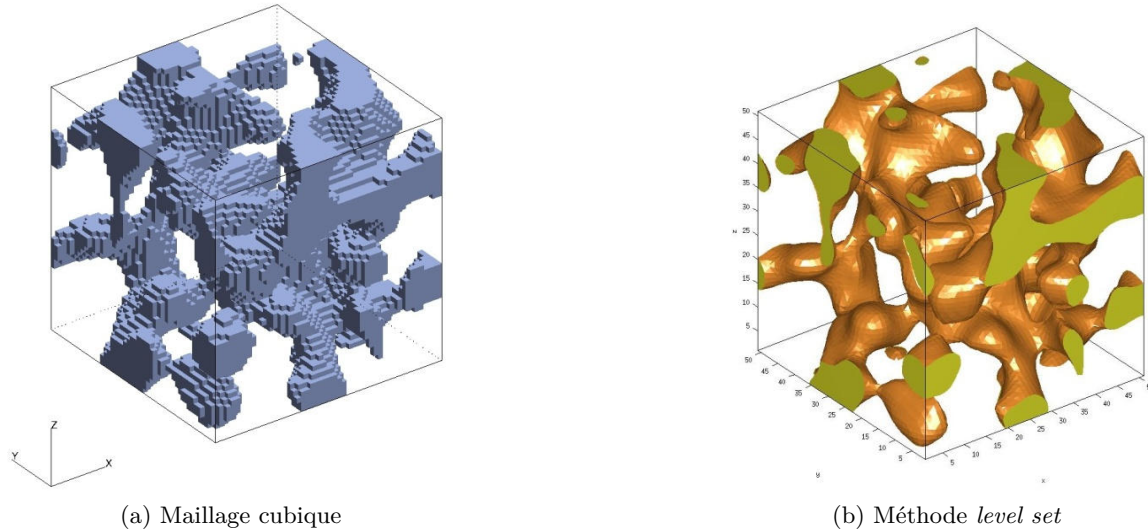


FIGURE 5.1 – Représentation de l'espace poreux (a) par un maillage cubique et (b) par la méthode *Level Set* (Sethian, 1996).

où  $O(\Delta x^4)$  représente une erreur variant en  $\Delta x^4$  quand le pas de discrétisation  $\Delta x$  tend vers zéro.

Pour fixer les idées, nous proposons d'exprimer l'équation de convection-diffusion (1.8d) pour une géométrie unidimensionnelle et pour une précision à l'ordre 1 en temps et à l'ordre 2 en espace

$$\frac{c_i^{t+\Delta t} - c_i^t}{\Delta t} + O(\Delta t) = \frac{c_{i+1}^t - 2c_i^t + c_{i-1}^t}{\Delta x^2} - Pe \frac{c_{i+1}^t v_{i+1}^t - c_{i-1}^t v_{i-1}^t}{\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (5.2)$$

On parlera de résolution explicite en temps car la valeur du déséquilibre en un point à  $t + \Delta t$  ne dépend que des valeurs à l'instant  $t$ . Le problème général peut donc être mis sous forme matricielle et résolu de façon itérative

$$\mathbf{c}^{t+\Delta t} = \mathbf{c}^t + \Delta t \mathbf{A} \cdot \mathbf{c}^t \quad (5.3)$$

où  $\mathbf{A}$  est la matrice représentative du transport réactif et  $\mathbf{c}'$  le vecteur regroupant les concentrations moyennes de chaque cellule. En pratique, le formalisme utilisé est appliqué à une géométrie tridimensionnelle et l'ordre de la discrétisation des opérateurs différentiels est amélioré (Glowinski et Pironneau, 1992).

Toutefois, l'utilisation d'une telle description du transport réactif ne garantit pas la convergence du système vers la solution. Afin de préciser la convergence de ce schéma, les conditions de stabilité numérique ont été identifiées en utilisant l'analyse de von Neumann (Press *et al.*, 1992). Cette analyse est détaillée dans l'Annexe B.

La précision de l'approche dépend aussi de la description du milieu poreux. Or, la description de l'interface roche/fluide par voxel (Figure 5.1a) est peu représentative de l'interface solide/vide dans un milieu poreux réel. La méthode *Level Set* est utilisée afin d'améliorer cette représentation. La surface réelle est définie par le biais d'une fonction de niveau  $\phi(\mathbf{x}, t)$  évaluée

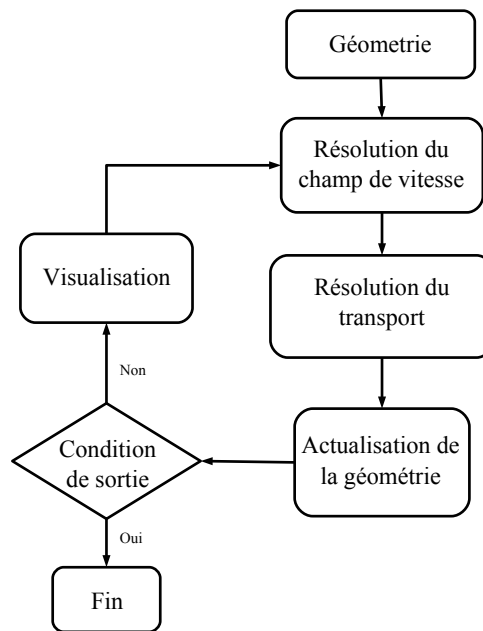


FIGURE 5.2 – Algorithme général de la résolution du transport réactif par l’approche PSM couplée avec la méthode *Level Set*.

sur le maillage cartésien usuel. Elle est positive dans la phase solide et négative dans l’espace poreux. Ainsi, l’interface est représentée par une surface polygonale déduite du zéro de  $\phi(\mathbf{x}, t)$  (Figure 5.1b) et le milieu poreux est entièrement décrit par cette fonction de niveau. En utilisant cette méthode, l’écoulement et le transport sont résolus de façon plus précise et les changements de géométries dus à la réaction de surface sont mieux pris en compte (Sethian et Smereka, 2003).

De la même manière que Békri *et al.* (1995), l’approche locale résout de façon couplée les équations de Stokes (1.8a-c) pour l’écoulement, l’équation de convection-diffusion (1.8d) pour le transport et les conditions aux parois (1.8e-f) pour la réaction. L’algorithme d’une itération en temps (d’indice  $n$ ) se résume par

- le calcul du champ de vitesse  $\mathbf{v}^n$  et le champ de concentration  $c^n$  pour l’état du milieu poreux  $\phi^n$  au temps  $t^n$  ;
- le calcul de la vitesse de propagation de l’interface  $W$  (1.5c) à partir de la concentration à la paroi, ce qui permet de calculer la nouvelle position de l’interface  $\phi^{n+1}$  ;
- la répétition de ces étapes jusqu’à ce que la condition de fin de simulation soit atteinte.

Toutes ces étapes sont regroupées dans la Figure 5.2 schématisant cet algorithme.

## 5.2 Résultats principaux

La comparaison de ces deux approches (PNM et PSM) nous a conduit à quatre résultats majeurs : (i) la validation des hypothèses utilisées lors de l’adaptation du formalisme du réseau de pores à la résolution du transport réactif, (ii) la compatibilité des résultats des deux modèles avec les régimes réactionnels établis expérimentalement dans la littérature, (iii) la mise en évidence d’un nouveau régime réactionnel et l’explication des causes conduisant à son apparition et (iv) l’application de l’approche PNM à un réseau déstructuré et l’interprétation des différents régimes réactionnels apparus suivant les valeurs de  $Pe$  et de  $PeDa$ .

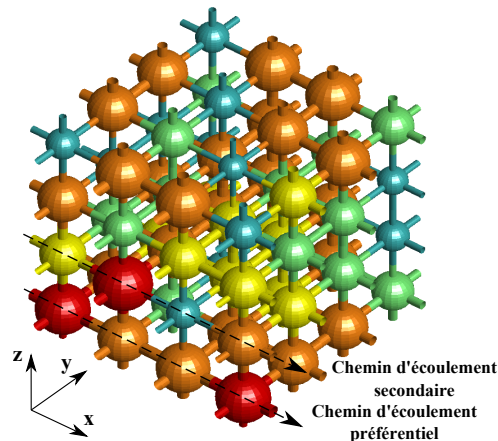


FIGURE 5.3 – Géométrie du réseau  $PN\#1$  utilisée pour valider les hypothèses utilisées du PNM.

Dans un premier temps, les résultats obtenus par les deux approches ont été comparés sur un réseau de pores régulier à 3 dimensions comportant 64 pores, appelé  $PN\#1$  (cf. Figure 5.3). Grâce à la comparaison des champs de vitesse et de déséquilibre chimique, nous avons pu valider les hypothèses à la base du formalisme du PNM. Ainsi, nous avons vérifié que les profils transversaux des champs de vitesse et de déséquilibre chimique sont bien établis dans chaque canal (hypothèse faite à la Section 4.1.1) et que ses profils sont compatibles avec les solutions analytiques implémentées dans l'approche réseau de pores (respectivement (2.55) pour la vitesse et (2.62) pour le déséquilibre). De plus, les variations du déséquilibre chimique moyen le long d'un canal obtenues par l'approche PSM sont cohérentes avec l'équation macroscopique (4.4), ce qui nous conforte dans l'utilisation de cette équation pour résoudre le transport réactif dans les canaux du réseau par le PNM. Nous avons vu dans la Section 4.2 que, selon les flux à l'interface pore/canal, la répartition du déséquilibre chimique dans les pores peut être traitée de deux façons différentes par le PNM : profil diffusif ou déséquilibre chimique constant (pore assimilé à un mélangeur parfait). Les résultats de l'approche PSM sur ce réseau à 64 pores nous ont permis de confirmer la nécessité de distinguer ces deux profils dans l'approche PNM afin de mieux représenter les répartitions locales du soluté.

Nous avons constaté un accord parfait entre les résultats des deux modèles lorsque la diffusion est dominante ( $Pe$  faible). De plus, malgré les écarts observés entre les modèles quand la convection devient importante, le PNM parvient à décrire la répartition globale du soluté à l'échelle du réseau de façon cohérente avec les résultats obtenus par l'approche PSM. En effet, en plus de la distribution du déséquilibre, ces deux modèles ont montré des résultats similaires pour les deux nombres macroscopiques relatifs à la réaction  $\bar{\gamma}^*$  et à la convection  $\bar{\mathbf{v}}^*$ , et cela, quel que soit  $Pe$ .

Dans un second temps, ces modèles sont appliqués à une géométrie restreinte à 6 pores, appelée  $PN\#2$ , afin d'étudier les régimes réactionnels mis en évidence par Daccord *et al.* (1993). De plus, ce réseau a été choisi de façon à faire apparaître un nouveau régime réactionnel qui, à notre connaissance, n'a pas été mentionné dans la littérature. Tout comme pour le réseau à 64 pores, les deux modèles utilisés aboutissent à des résultats comparables sur la géométrie à 6 pores. La même évolution de la répartition du soluté en fonction de  $Pe$  est observée par les

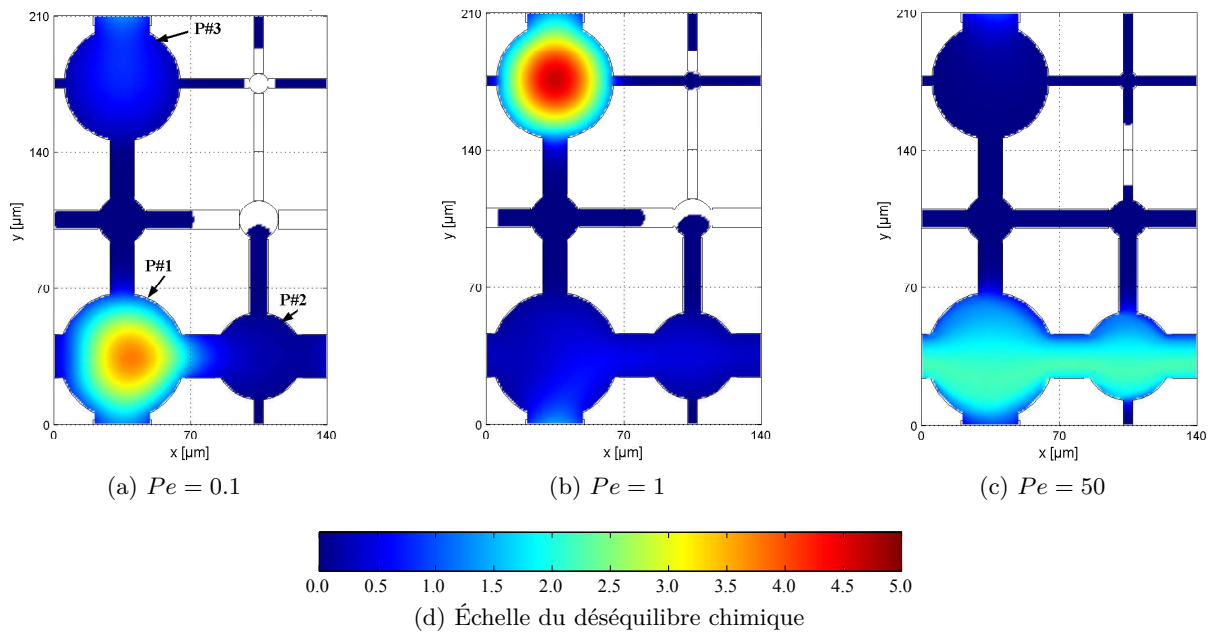


FIGURE 5.4 – Répartition locale du champ de déséquilibre chimique calculé par PSM dans le réseau  $PN\#2$  pour  $PeDa = 1$  et (a)  $Pe = 0.1$ , (b)  $Pe = 1$  et (c)  $Pe = 50$ .

deux modèles à  $PeDa$  fixé à 1.

Pour les faibles  $Pe$  ( $Pe < 0.2$ ), la réaction se produit préférentiellement dans le pore le plus grand du réseau (Figure 5.4a). Ce comportement est cohérent avec la dissolution compacte observée par Daccord *et al.* (1993). De même, pour  $Pe$  élevé ( $Pe > 25$ ), les résultats obtenus par les deux modèles sont en accord avec les observations expérimentales mentionnées dans la littérature. En effet, dans ces conditions, la réaction a lieu de façon préférentielle le long du chemin d'écoulement préférentiel (Figure 5.4c). Nous pouvons rapprocher ce comportement du soluté avec les phénomènes de *wormholing* étudiés par Golfier (2001). Toutefois, pour des  $Pe$  intermédiaires ( $Pe \approx 1$ ), un nouveau régime réactionnel est mis en évidence par les deux modèles (Figure 5.4b).

L'étude de ce nouveau régime par l'approche PNM a permis d'établir un critère permettant de statuer sur la présence de ce régime. En effet, l'apparition de ce régime est due à la compétition entre la diffusion gouvernant le transport en dehors du chemin d'écoulement préférentiel, et la convection gouvernant le transport au sein de ce chemin. Ainsi, ce régime de transition apparaît lorsque le pore le plus grand est sur le chemin d'écoulement préférentiel. Dans ce cas, un pore en dehors du chemin d'écoulement préférentiel est susceptible, en fonction de sa taille, de réagir plus lentement que les éléments constituant ce chemin où la convection tend à accélérer la réaction. Or, seule la cinétique chimique la plus lente influe sur la répartition du soluté en régime asymptotique (les autres cinétiques réactionnelles sont supposées négligeables aux temps longs). Un critère d'apparition de ce régime a pu donc être proposé en fonction du diamètre et de la position des éléments les plus grands du réseau relativement au chemin d'écoulement préférentiel.

Enfin, les conséquences de l'apparition d'un tel régime sur le comportement macroscopique du soluté à l'échelle du réservoir sont évaluées par le biais des coefficients macroscopiques  $\bar{\gamma}^*$  et

$\bar{\mathbf{v}}^*$  (calculés par la méthode décrite dans la Section 4.6).

Finalement, l'approche réseau de pores est appliquée à un réseau déstructuré issu de la reconstruction par imagerie d'un échantillon réel (la méthode de construction d'un tel réseau est décrite dans la Section 3.4.1). Les coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif sur le réseau sont analysés pour évaluer l'impact d'une réaction de surface à l'échelle du réseau en fonction de  $Pe$  et  $PeDa$ .

### 5.3 Publication 1 : *Reactive transport in porous media : Pore Network Model approach compared to Pore Scale Model*

#### Résumé

L'évolution d'un milieu poreux soumis à un écoulement réactif est conditionnée par la détermination précise de trois paramètres macroscopiques gouvernant le déplacement du soluté, à savoir la vitesse apparente du soluté, sa dispersion et la vitesse de réaction apparente. Nous proposons d'utiliser deux méthodes différentes de détermination de la répartition d'un soluté réagissant avec les parois du milieu poreux dans lequel il circule afin de calculer ces paramètres en fonction des nombres sans dimension régissant le transport réactif.

Dans la première méthode appelée PSM (*Pore Scale Model*), le milieu poreux est représenté par un maillage tridimensionnel de voxels solides et vides. Les équations de Stokes ainsi que celle de convection-diffusion avec réaction à la paroi sont résolues par différences finies. Dans la seconde méthode appelée PNM (*Pore Network Model*), l'espace poreux est représenté par une géométrie idéalisée constituée de pores sphériques interconnectés par des canaux cylindriques. L'écoulement est calculé en utilisant les lois de Kirchhoff et le transport est résolu en régime asymptotique où le déséquilibre chimique du soluté subit une décroissance exponentielle avec le temps.

Deux géométries synthétiques sont utilisées. La première géométrie est construite de façon à valider les hypothèses de l'approche PNM par les calculs PSM. La seconde géométrie est choisie de façon à mieux comprendre les différents régimes réactionnels susceptibles de se produire en régime asymptotique. L'approche PNM, qui permet de prendre en compte un nombre de pores plus importants que l'approche PSM, est utilisée pour évaluer l'impact des régimes réactionnels sur les propriétés macroscopiques d'un réseau de pores irrégulier reconstruit à partir d'images par tomographie d'un échantillon réel.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet des nombres adimensionnels, de la distribution et de la taille des pores du réseau sur l'apparition des différents régimes réactionnels. L'impact de ces régimes réactionnels sur le comportement macroscopique du soluté, et ainsi sur la répartition de la concentration, a été évalué.

PHYSICAL REVIEW E **87**, 023010 (2013)**Reactive transport in porous media: Pore-network model approach compared to pore-scale model**Clément Varloteaux,<sup>1,\*</sup> Minh Tan Vu,<sup>2</sup> Samir Békri,<sup>1,†</sup> and Pierre M. Adler<sup>2,‡</sup><sup>1</sup>*IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France*<sup>2</sup>*Sisyphé, UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France*

(Received 1 October 2012; published 15 February 2013)

Accurate determination of three macroscopic parameters governing reactive transport in porous media, namely, the apparent solute velocity, the dispersion, and the apparent reaction rate, is of key importance for predicting solute migration through reservoir aquifers. Two methods are proposed to calculate these parameters as functions of the Péclet and the Péclet-Dahmköhler numbers. In the first method called the pore-scale model (PSM), the porous medium is discretized by the level set method; the Stokes and convection-diffusion equations with reaction at the wall are solved by a finite-difference scheme. In the second method, called the pore-network model (PNM), the void space of the porous medium is represented by an idealized geometry of pore bodies joined by pore throats; the flow field is computed by solving Kirchhoff's laws and transport calculations are performed in the asymptotic regime where the solute concentration undergoes an exponential evolution with time. Two synthetic geometries of porous media are addressed by using both numerical codes. The first geometry is constructed in order to validate the hypotheses implemented in PNM. PSM is also used for a better understanding of the various reaction patterns observed in the asymptotic regime. Despite the PNM approximations, a very good agreement between the models is obtained, which shows that PNM is an accurate description of reactive transport. PNM, which can address much larger pore volumes than PSM, is used to evaluate the influence of the concentration distribution on macroscopic properties of a large irregular network reconstructed from microtomography images. The role of the dimensionless numbers and of the location and size of the largest pore bodies is highlighted.

DOI: [10.1103/PhysRevE.87.023010](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.023010)

PACS number(s): 47.56.+r, 47.11.-j, 47.15.G-

**I. INTRODUCTION**

When a reactive fluid is injected into a porous medium, chemical reactions can modify the petrophysical properties of the porous media, such as the porosity  $\varepsilon$  and the permeability  $K$ . This physical phenomenon consists of two coupled major processes, namely, solute transport and reaction at the fluid-solid interface, which depend on the initial conditions, on the geometry, and also on the nature of the components. An important application of such studies is carbon dioxide storage in saline aquifers where dissolution of  $\text{CO}_2$  in brine may cause its acidification and thus mineral dissolution [1,2].

The main objective of this paper is to determine the distribution of the solute by two different numerical methods and to compare the results.

In the pore-scale model (PSM) developed by Bekri *et al.* [3], the porous medium is represented by void and solid voxels (voxel method). Local equations governing the solute concentration are solved by the finite-difference method. Then, the evolution of rock-fluid interfaces is calculated and the porosity and permeability modifications are determined. In order to accurately simulate the complex surface motions, the voxel method is replaced by the level set method (LSM) [4]. The advantage of the LSM is that it can deal with curves and surfaces on a fixed Cartesian grid without having to parametrize these objects. Also, the LSM can follow shapes that change topology, for instance, when it splits into two or, reversely, develops holes [5].

The PSM combined with the LSM is an accurate method, but it is time consuming and only limited pore volumes can be addressed. An alternative method is the pore-network model (PNM) which allows one to study reactive transport phenomena in much larger pore volumes with the same computational resources. This approach is based on a simplified microstructure of the porous medium, which is schematized by pore bodies connected by pore throats [6–11].

The PNM is versatile and can account for various phenomena occurring on the pore scale. It was originally developed by Fatt [12] to calculate multiphase flow properties of porous media. Over the last decades, it has been extensively used to simulate basic phenomena such as capillarity and multiphase flow through porous media [8,13–16]. This approach was extended to study pore evolution and changes in petrophysical properties due to particle capture [17], asphalt precipitation [18], deposition and dissolution in diatomite [19], and filtration combustion [20]. Recently, adsorption and reaction processes were tentatively integrated into the PNM. Raouf *et al.* [21] quantified the effective kinetics of adsorption processes whereas Li *et al.* [22] and Kim [23] concentrated their research on effective reaction rates in porous media using the PNM and its possible implementation on the reservoir scale. Algive *et al.* [24,25] proposed the PNM approach to study mineral dissolution and precipitation caused by  $\text{CO}_2$  sequestration.

In this paper, the PSM is used to validate the PNM for reactive transport phenomena since unexpected phenomena were observed in the PNM at the beginning of this work. Sections II and III describe the PSM and the PNM, respectively. In Sec. IV, the two models are compared on synthetic cases. Then, PNM hypotheses are validated and the accuracy of the model is assessed by PSM calculations; various reaction regimes which occur in a case study are illustrated and explained. Section V

\*clement.varloteaux@ifpen.fr

†samir.bekri@ifpen.fr

‡pierre.adler@upmc.fr

VARLOTEAUX, VU, BÉKRI, AND ADLER

PHYSICAL REVIEW E **87**, 023010 (2013)

is devoted to the application of the PNM to a large irregular network derived from microtomography measurements.

## II. PORE-SCALE MODEL

The pore-scale model is based on the resolution of the Stokes equation and of the convection-diffusion equation supplemented by conditions on the deposition or dissolution flux at the walls. These equations are discretized by a finite-difference scheme which is detailed by Bekri *et al.* [3].

The LSM is used to smooth out the fluid-rock interfaces. The most important improvement provided by the LSM is that the boundary conditions are written at the level set surface and not at the discretized surface by voxels. Furthermore, the flux at the interface is precisely computed by using the unit vector which is normal to the smooth surface.

### A. Governing equations

Consider reactive transport in a porous medium  $\Omega$  which consists of a fluid phase  $\Omega_F$  and a solid phase  $\Omega_S$  separated by an interface  $\Gamma$ .

When the flow is steady and when inertial effects are negligible, the fluid motion is governed by the Stokes equation. Hence,

$$\mu \nabla^2 \mathbf{v} + \nabla p = 0 \quad \text{in } \Omega_F, \quad (1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{in } \Omega_F, \quad (1b)$$

where  $\mu$  is the viscosity of the fluid, which is assumed to be constant,  $p$  is the pressure, and  $\mathbf{v}$  is the fluid velocity.

The no-slip condition should be satisfied at the fluid-solid interface  $\Gamma$ :

$$\mathbf{v} = 0 \quad \text{on } \Gamma. \quad (1c)$$

The solute flux  $\mathbf{J}$  can be written as

$$\mathbf{J} = c\mathbf{v} - D\nabla c, \quad (2a)$$

where  $D$  is the solute molecular diffusion and  $c$  is the solute concentration.  $D$  is assumed to be constant.

When there is no bulk chemical reaction,  $c$  obeys the local convection-diffusion equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c\mathbf{v} - D\nabla c) = 0 \quad \text{in } \Omega_F. \quad (2b)$$

The boundary condition for  $c$  at the wall  $\Gamma$  is assumed to be a first-order surface reaction:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = \kappa(c - \tilde{c}) \quad \text{on } \Gamma, \quad (2c)$$

where  $\kappa$  is the local reaction rate constant and  $\tilde{c}$  is the equilibrium concentration of the solute.

This reaction causes a displacement  $W$  normal to the wall, which is proportional to the solute flux at the wall [3],

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -K_c \rho_F \kappa (c - \tilde{c}) \quad \text{on } \Gamma, \quad (3)$$

where  $\rho_F$  is the fluid density and  $K_c$  is the stoichiometric coefficient of the reaction. Of course, the velocity of this displacement is assumed to be very small with respect to the fluid velocity.

### B. Dimensionless formulation

In order to derive the parameters which control the problem, the previous equations can be made dimensionless by introducing a characteristic length scale  $l_c$  for the porous medium and a characteristic velocity chosen as the interstitial velocity  $\langle v \rangle$ . Similarly, the average concentration  $\langle c \rangle$  is defined as the concentration scale. Thus, a new system of dimensionless variables indicated by primes can be defined:

$$\begin{aligned} \nabla' &= l_c \nabla, \quad \mathbf{v}' = \frac{\mathbf{v}}{\langle v \rangle}, \quad p' = \frac{pl_c}{\mu \langle v \rangle}, \quad c' = \frac{c - \tilde{c}}{\langle c \rangle - \tilde{c}}, \\ t' &= \frac{t}{T} \quad \text{with} \quad T = \frac{l_c^2}{K_c \rho_F D (\langle c \rangle - \tilde{c})}. \end{aligned} \quad (4)$$

The dimensionless equations are

$$\nabla'^2 \mathbf{v}' - \nabla' p' = 0 \quad \text{in } \Omega_F, \quad (5a)$$

$$\nabla' \cdot \mathbf{v}' = 0 \quad \text{in } \Omega_F, \quad (5b)$$

$$\mathbf{v}' = 0 \quad \text{on } \Gamma, \quad (5c)$$

$$\text{Pe} \nabla' c' \cdot \mathbf{v}' - \nabla'^2 c' = -\frac{L^2}{DT} \frac{\partial c'}{\partial t'} \quad \text{in } \Omega_F, \quad (5d)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla' c' = -\text{PeDa} c' \quad \text{on } \Gamma, \quad (5e)$$

$$\frac{\partial W'}{\partial t'} = \text{PeDa} c' \quad \text{on } \Gamma, \quad (5f)$$

where the dimensionless Péclet and Damköhler numbers are defined as

$$\text{Pe} = \frac{\langle v \rangle l_c}{D}, \quad \text{Da} = \frac{\kappa}{\langle v \rangle}. \quad (6)$$

Pe compares convection and diffusion while Da compares the speed of the chemical reaction and the fluid velocity. The product of these two numbers, PeDa, is often used; it compares reaction to diffusion characteristic times.

In addition, the system is assumed to be not very far from chemical equilibrium and that the rate of deformation of the solid surface is very slow; hence, the velocity field in the fluid can be determined at any time by solving (5a)–(5c). For a given geometry and velocity field, the dimensionless equations governing  $c'$  possess a solution of the form  $e^{-\gamma t'} c'(\mathbf{x}')$ . We shall assume that the time required to reach the asymptotic regime is small compared to the wall evolution characteristic time. Consequently, the geometrical changes mainly occur during the asymptotic regime and the asymptotic concentration field is used to determine the wall evolution rate.

### C. Level set method

The solid-liquid interface is tracked by means of the LSM. In this method, the real surface is defined by a distance function based on the usual fixed Cartesian grid. The interface is represented by a triangulated surface at the zero level of this distance function. The numerical codes using this method solve transport and flow fields more accurately and topology changes are effectively handled [5].

The LSM represents the interface  $\Gamma(\mathbf{x})$  as the zero-level contour of a function  $\phi(\mathbf{x}, t)$  [26]:

$$\Gamma = \{\mathbf{x} | \phi(\mathbf{x}, t) = 0\}. \quad (7)$$

Moreover, the level set function  $\phi(\mathbf{x}, t)$  satisfies the properties that  $\phi > 0$  for phase 1 and  $\phi < 0$  for phase 2. In practice,  $\phi(\mathbf{x}, t)$  is a signed distance function.

The chain derivation rule applied to  $\phi(\mathbf{x}, t)$  yields

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \phi \cdot \frac{d\mathbf{x}'}{dt} = 0. \quad (8)$$

Let  $\mathbf{n}$  be the normal to  $\Gamma$  pointing outward of the solid phase:

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla \phi}{\|\nabla \phi\|}. \quad (9)$$

The velocity of the interface is defined along  $\mathbf{n}$  as

$$V_i = \frac{d\mathbf{x}'}{dt} \cdot \mathbf{n}. \quad (10)$$

This propagation velocity  $V_i$  is related to (5f) by

$$V_i = \frac{\partial W'}{\partial t'} = \text{PeDa} c' \quad \text{on } \Gamma. \quad (11)$$

Finally, the evolution of the level set function  $\phi$  is governed by

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + V_i \|\nabla \phi\| = 0 \quad (12)$$

for a given initial geometry  $\phi(\mathbf{x}, t = 0)$ .

#### D. Algorithm description

During the simulation, the coupled Stokes (5a) and convection-diffusion (5d) equations are solved by the same algorithm as used by Bekri *et al.* [3] which comprises five steps. (i) The velocity field  $\mathbf{v}^n$  and the concentration field  $c^n$  are calculated for the current interface  $\phi^n$ . (ii) The concentration at the interface is extrapolated from the field  $c^n$  to calculate the interface propagation velocity  $F$  (11). (iii) The new interface  $\phi^{n+1}$  is determined at time  $t^{n+1}$  by using the interface velocity and (12). (iv) The new interface is updated and the medium is visualized. (v) This process is repeated until the end condition is verified.

This algorithm is schematized in Fig. 1.

### III. PORE-NETWORK MODEL

The PNM describes the flow and the transport on the pore scale. It can address larger pore volumes than can the PSM with the same computational resources. This section describes the porous medium representation and the resolution of flow and concentration in the asymptotic regime defined in Sec. II B; therefore, only long-term phenomena are studied.

#### A. Geometry

The PNM is based on a simplified representation of the void space, which is approximated by a network of bonds (pore throats) and nodes (pore bodies) with an idealized geometry; the pore bodies are spherical while the pore throats are cylindrical channels with a circular, square, or triangular cross section. The distinction between pore bodies and pore throats and their simplified geometry makes complex problems easier to solve by using analytical or semianalytical solutions [27].

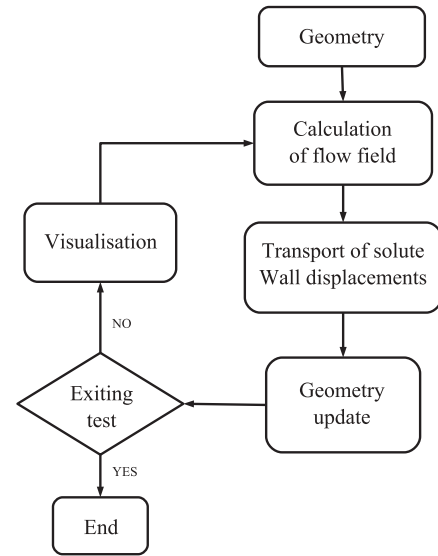


FIG. 1. General scheme of the reactive transport resolution by the PSM combined with the LSM.

The pore network can be a regular or an irregular three-dimensional lattice structure (Fig. 2). In Fig. 2(a), the pore space is defined on a cubic lattice where each pore body is assumed to be connected to six pore throats; therefore, the coordination number is equal to 6. The ratio between the pore-body and the pore-throat diameters (aspect ratio) is constant. The pore-throat diameters are randomly generated according to a given probability density function. Of course, the coordination number and the aspect ratio can be variable.

In order to construct a representative pore network of a porous medium, the probability density function has to be chosen in order to reproduce some petrophysical parameters

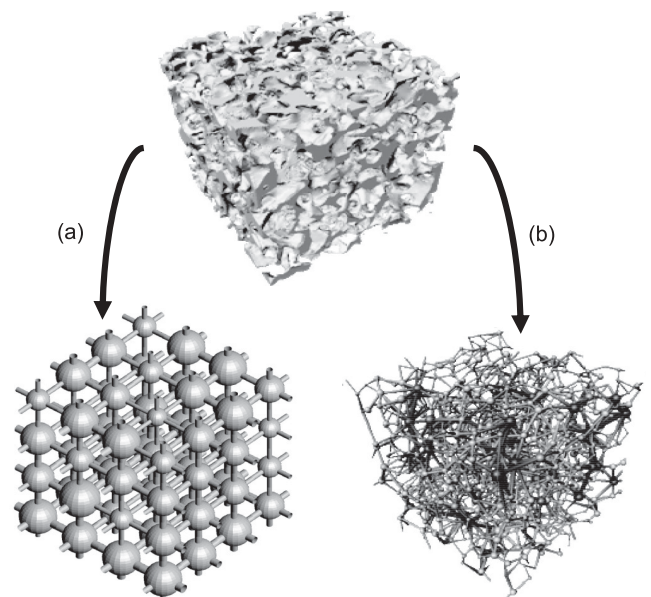


FIG. 2. Pore-network models (a) reconstructed with a regular lattice in order to reproduce petrophysical properties of real porous media [28] and (b) extracted from microtomography measurements [29].



VARLOTEAUX, VU, BÉKRI, AND ADLER

PHYSICAL REVIEW E **87**, 023010 (2013)

such as porosity and permeability. In addition, Bekri and Vizika [28] recommend that the formation factor and the capillary pressure curve be equal to those of the considered porous medium since they are very sensitive to its structure. The choice of a compatible pore-throat size distribution is a key parameter for the construction of a representative pore network using this cubic structure.

An alternative to the regular lattice pore network has been recently developed in order to get closer to the real medium geometry [7,29–31]. This method made important progress because of synchrotron computed microtomography, which generates three-dimensional (3D) data sets on the micrometer scale.

The first step of this method is to measure the exact 3D pore space of the porous medium. Then, a 3D image in gray levels is reconstructed using x-ray microtomography. A threshold is chosen to distinguish between pores and rock. Then, the skeleton of the pore space is computed by a hybrid algorithm which combines thinning and a distance map such as the one derived by Thovert *et al.* [32]. Additionally, the pore space is partitioned into pore bodies and pore throats according to the conceptual description of the pore-network model [Fig. 2(b)]. Finally, geometrical parameters are extracted from the 3D pore-space images [see [29], for more details].

### B. Flow field

The fluid flow is governed by the Stokes equations (1). The fluid velocity in the capillary tubes which compose the pore network is given by the Poiseuille parabolic profile

$$\mathbf{v}(\rho) = 2v_z \left(1 - \frac{\rho^2}{r^2}\right) \mathbf{z} \quad \text{with} \quad v_z = -\frac{r^2}{8\mu} \frac{\partial P}{\partial z}, \quad (13)$$

where  $r$  and  $\rho$  are the radius of the tube and the radial coordinate, respectively, and  $\mathbf{z}$  is the unit vector parallel to the tube axis. The pressure drop between two neighbor pore bodies,  $\Delta P$ , is related to the flow rate  $Q$  passing through the capillary tube by

$$Q = v_z S = \frac{\pi r^4}{8\mu} \frac{\Delta P}{L_z}, \quad (14)$$

where  $L_z$  is the length of the capillary tube.

The pore-body flow field is conceptually more difficult to define analytically. For the sake of simplicity, pressure is assumed to be constant within a pore body; in other words, the velocity in pore bodies is assumed to be zero and therefore negligible compared to the velocity in the pore throats.

Then, a mass balance is performed over each pore body and a linear system for the pressures can be derived,

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{b}, \quad (15)$$

where  $\mathbf{G}$  is the conductivity matrix, which only depends on the geometric properties of the network,  $\mathbf{P}$  is the unknown pressure vector, and  $\mathbf{b}$  is a vector related to the external boundary conditions.

By using a linear solver such as a conjugate gradient technique [33], the entire pressure field can be evaluated for an imposed pressure drop over the network. Thus, Eqs. (13) provide velocity in every pore throat.

When the pressure and velocity fields are known, the permeability  $K$  of the porous medium can be computed as

$$K = \frac{Q_{\text{tot}}}{S_{\text{tot}}} \frac{\mu L_{\text{tot}}}{\Delta P}, \quad (16)$$

where  $Q_{\text{tot}}$  is the total flow rate passing through the cross section  $S_{\text{tot}}$  of the porous medium;  $L_{\text{tot}}$  and  $\Delta P$  are the total length and the pressure drop over the network.

### C. Concentration field

A comparable approach to flow is used to compute the concentration field within a pore network. An analytical solution of the local problem is provided for the simplified geometry used in the PNM. The flux at the pore body–pore throat interface and the concentration are related by an analytical solution. Mass balance yields a nonlinear system solved by an optimization algorithm which provides the concentration distribution within the pore network. This section presents the analytical solutions for the pore bodies and the pore throats. Then, the concentration field within the whole pore network is determined.

#### 1. Pore throats

The resolution of the reactive transport in a pore throat is divided into two steps. First, the transverse profile is calculated by assuming that the flow and transport transverse profiles are established. Second, a macroscopic equation governing the average concentration in the cross section is deduced.

The reactive transport within simple geometries such as parallel plates, infinite tubes, or closed spheres has already been studied [24,34,35]. For example, Bekri *et al.* [3] provide the analytical solution between two infinite parallel plates.

As explained at the end of Sec. II B, the system is assumed to be close to chemical equilibrium and the rate of deformation of the surface is assumed to be very slow; the transitional regime is short compared to the asymptotic regime and the asymptotic regime is assumed to be reached. For a first-order reaction, this assumption is equivalent to supposing that the normalized concentration  $c'$  (4) undergoes an exponential decay with time characterized by the decrease rate  $\lambda$ :

$$c'(\rho, t) \approx X(\rho) \exp(-\lambda t), \quad (17)$$

where  $X$  is the transverse profile of  $c'$ .

For an infinite cylinder,  $X$  can be written as a function of the Bessel functions  $J_0$  and  $J_1$ :

$$X(\rho') = \frac{\omega^2}{2\text{PeDa}} \frac{J_0(\omega\rho')}{J_0(\omega)} \bar{X}^t \quad (18a)$$

$$\text{with} \quad \bar{X}^t = \frac{1}{S} \int_S X d^2s, \quad (18b)$$

where  $\rho'$  is the dimensionless radial coordinate ( $\rho' = \rho/r$ ).  $\omega$  is the first positive solution of the equation

$$\omega J_1(\omega)/J_0(\omega) = \text{PeDa}. \quad (19)$$

Calculation details are provided in Appendix A 1.

Using (18a), Shapiro and Brenner [35] showed that the average normalized concentration  $\bar{c}'(z)$  is governed by

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( v^* \bar{c}' - D^* \frac{\partial \bar{c}'}{\partial z} \right) + \gamma^* \bar{c}' = 0 \quad (20a)$$

$$\text{with } \bar{c}' = \frac{1}{S} \int_S c' d^2s, \quad (20b)$$

where  $\gamma^*$ ,  $v^*$ , and  $D^*$  are the apparent volume reaction rate, the apparent velocity, and the dispersion of the solute, respectively. These coefficients, which characterize the solute behavior in the pore throats, can be derived from the spatial global moments  $\mathbf{m}_i$  of the concentration [36]:

$$\gamma^* = -\frac{1}{m_0} \frac{d}{dt} (m_0), \quad (21a)$$

$$\mathbf{v}^* = \frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \right), \quad (21b)$$

$$\mathbf{D}^* = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[ \frac{\mathbf{m}_2}{m_0} - \left( \frac{\mathbf{m}_1}{m_0} \right)^2 \right], \quad (21c)$$

$$\text{with } \mathbf{m}_i(t) = \int c(\mathbf{r}, t) \mathbf{r}^i d^3\mathbf{r}, \quad (21d)$$

where  $\mathbf{r}$  is the spatial position within the pore throat.

Furthermore, for capillary tubes, Algive *et al.* [25] provided analytical expressions of  $\gamma^*$ ,  $v^*$ , and  $D^*$  as functions of Pe and PeDa. These functions are deduced from a numerical application of the formulation of Sankarasubramanian and Gill [34] and from the propagation of a particle cloud using a random-walk technique. Thanks to these formulas, macroscopic coefficients can be assigned to each pore throat and pore body of the pore network.

Moreover, since only long-term phenomena are studied, the asymptotic regime can be generalized to the whole pore network. Thus, a unique exponential decrease rate is defined which is common to every element of the pore network. Let  $\Upsilon$  be this decrease rate. Then  $\bar{c}'$  in a pore throat can be written as

$$\bar{c}'(z, t) = \bar{X}'(z) \exp(-\Upsilon t). \quad (22)$$

Introduction of (22) into (20a) yields a second-order ordinary differential equation

$$\frac{\partial^2 \bar{X}'}{\partial z'^2} - \text{Pe}^t \frac{\partial \bar{X}'}{\partial z'} - \text{PeDa}^t \bar{X}' = 0 \quad (23)$$

$$\text{with } \text{Pe}^t = \frac{v^* l}{D^*} \quad \text{and} \quad \text{PeDa}^t = \frac{(\gamma^* - \Upsilon) l^2}{D^*},$$

where  $l$  is the length of the pore throat and  $z' = z/l$  is the dimensionless longitudinal coordinate along the tube. The distribution of the solute within pore throats can be deduced easily from this second-order ordinary differential equation as a function of  $\bar{X}'$  at the edges of the pore throat, denoted  $\bar{X}'(z' = 0)$  and  $\bar{X}'(z' = 1)$  (cf. Fig. 3).

## 2. Pore bodies

The reasoning applied to the resolution of the concentration distribution within pore throats cannot be generalized to pore bodies where the velocity is not calculated. Hence,  $X(\rho')$  in pore bodies is limited to only two forms based on dominant diffusion or perfect mixing.

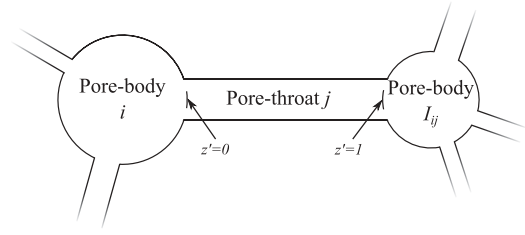


FIG. 3. Schematization of a pore throat connecting the two pore bodies  $i$  and  $I_{ij}$ .

Perfect mixing implies a uniform  $c'$  in the pore body. For dominant diffusion,  $c'$  in a sphere of radius  $R$  is controlled by diffusion and reaction; therefore,

$$X(\rho') = \frac{\omega^2}{3\text{PeDa}} \frac{\sin(\omega\rho')}{\rho \sin(\omega)} \bar{X} \quad (24a)$$

$$\text{with } \bar{X} = \frac{1}{V} \int_V X d^3x, \quad (24b)$$

where  $\rho' = \rho/R$  is the dimensionless radial coordinate.  $\omega$  is the first positive solution of

$$1 - \frac{\omega}{\tan \omega} = \text{PeDa}. \quad (25)$$

The flux at  $\rho' = 1$  is given by

$$\Phi_w = \left( 1 - \frac{\omega}{\tan \omega} \right) \frac{\omega^2}{3\text{PeDa}} \bar{X}. \quad (26)$$

Details of the calculations are provided in Appendix A 2.

## 3. Pore network

Then, the mass balance over each pore body  $i$  of the network yields

$$\text{PeDa}_i^p \bar{X}_i = \sum_{j=1}^{n_i} \Phi_{ij} \quad \text{with} \quad \text{PeDa}^p = \frac{(\gamma^* - \Upsilon) R^2}{D^*}, \quad (27)$$

where the subscripts  $i$  and  $j$  correspond to the  $i$ th and  $j$ th pore bodies;  $\Phi_{ij}$  are the solute fluxes at the interface between the  $n_j$  connected neighbor pore throats (with  $n_j$  also called the coordination number) and the  $i$ th pore body. The left side of (27) is the sink-source term of the reaction in the pore body.  $\Phi_{ij}$  is derived from the analytical solution of (23):

$$\Phi = \left[ -\frac{\partial \bar{X}'}{\partial z'} \Big|_{z'=0} + \text{Pe}^t \bar{X}'(0) \right] = \varphi \bar{X}'(0) + \psi \bar{X}'(1), \quad (28)$$

where  $\varphi$  and  $\psi$  are coefficients derived from the resolution of (23).

The neighbor pore body connected through pore throat  $j$  to the  $i$ th pore body is denoted by  $I_{ij}$  (cf. Fig. 3). Using this notation, the end conditions of a pore throat become

$$\bar{X}'(z' = 0) = \xi_i \bar{X}_i \quad \text{and} \quad \bar{X}'(z' = 1) = \xi_{I_{ij}} \bar{X}_{I_{ij}}, \quad (29)$$

where  $\xi$  is equal to 1 when perfect mixing is assumed or equal to  $\frac{\omega^2}{3\text{PeDa}}$  for dominant diffusion [ $\rho' = 1$  in (24a)]. Thus, the mass balance (27) becomes

$$\text{PeDa}_i^p \bar{X}_i = \sum_{j=1}^{n_{c_i}} (\varphi_{ij} \xi_i \bar{X}_i + \psi_{ij} \xi_{I_{ij}} \bar{X}_{I_{ij}}). \quad (30)$$

$N$  equations (where  $N$  is the number of pore bodies in the network) with  $N + 1$  unknowns can be written for the mass balance of each pore body. Indeed, the unknowns are  $\bar{X}_{i=1,\dots,N}$  for each pore body, to which should be added the overall decrease rate of the normalized concentration  $\Upsilon$  (22). Thus, a closure equation is needed and it is provided by the normalization of the dimensionless concentration (4).

Moreover, because  $\varphi_{ij}$  and  $\psi_{ij}$  are related to  $\Upsilon$  through  $\text{PeDa}^p$ , (30) involves some nonlinear terms which are products of unknowns. Thus, the iterative Newton-Raphson method [33] is used to solve the resulting nonlinear system.

In the first iteration, perfect mixing is assumed in all the pore bodies. Then, during the iterative process, the solution of dominant diffusion (24a) is assigned if all the fluxes  $\Phi_{ij}$  of a given pore body, computed at the previous iteration, have the same sign. At any iteration, when this minimal criterion is no longer met, the pore body switches back to perfect mixing. Of course, the closer to (26) solute fluxes  $\Phi_{ij}$  are, the more accurate the dominant diffusion solution is.

#### D. Algorithm description

The evolution of the geometry due to reaction is computed through an iterative process based on porosity modifications as detailed in Fig. 4. For a given initial pore network, the flow field is determined in step 1 for an arbitrary pressure difference between inlet and outlet [8]. Then, the porosity and the permeability of the pore network are calculated as well as the mean interstitial velocity. In step 2, a linear correction is applied to the pressure difference to adjust the velocity field to the imposed  $\text{Pe}$ . As in Algive *et al.* [25], the pore-scale transport coefficients  $\gamma^*$ ,  $v^*$ , and  $D^*$  defined in (20a) are determined for each pore body and each pore throat in step 3.

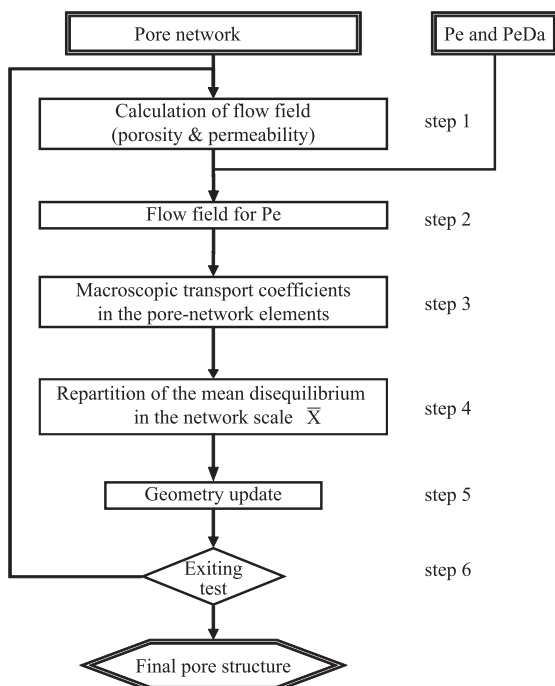


FIG. 4. General scheme of the reactive transport resolution by using the PNM.

In step 4, (30) is solved over the whole network and it yields  $\bar{X}$ . Then, in step 5, the evolution of the geometry is taken into account with (5f). Due to the variations of  $c'$ , the reaction is not uniformly distributed within an element of the pore network. To be consistent with the PNM formalism, the wall evolution is averaged over each element of the pore network in order to keep the original shape of the element. The wall evolution is adjusted in order to obtain small and controlled evolution of the porosity. Since the geometry of the new pore network is compatible with the PNM, steps 1 to 5 are iterated (step 6) on the updated pore network.

At the end of the simulation, porosity-permeability curves and the macroscopic coefficients  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{v}^*$ , and  $\bar{D}^*$  are calculated.

#### IV. MODEL COMPARISONS

In order to evaluate the accuracy of the reactive PNM, it is compared with the PSM and observations of Daccord *et al.* [37] at the end of the first iteration of the general schemes schematized in Fig. 1 for the PSM and Fig. 4 for the PNM. It should be noticed that the pore-throat surface displacement deduced from solute flux at the wall (3) is taken into account differently in the two models. In the PSM, the surface displacement is calculated for each voxel, while in the PNM the pore-throat diameter evolution is deduced from the average solute flux over each surface element. Thus, the evolution of the pore geometry by the PSM would not stay consistent with PNM formalism for long times; it should be noticed that this paper is not focused on this geometrical evolution and only the flux at the wall of the network is calculated.

Two samples are addressed by both numerical codes. The first sample is used to validate the analytical solutions implemented in the PNM. The second one, which contains only six pores, has been designed in order to highlight and understand the various possible reaction patterns observed in the asymptotic regime. Moreover, thanks to this reduced geometry, a new reaction regime has been found.

##### A. Validation of the PNM assumptions

Consider the cubic pore network of  $4 \times 4 \times 4$  spheres interconnected by capillary tubes, which is displayed in Fig. 5; it is called PN1. Each pore body is connected to six other ones. The mean flow is parallel to one of the main directions of the cubic network.

The pore-body diameters are stochastically generated with a Weibull probability density function. Pore-throat diameters are related to the smallest neighbor pore body by a ratio equal to 4 between pore-body and pore-throat diameters. The distance between pore bodies is equal to  $100 \mu\text{m}$  along all directions.

The study of the  $c'$  field is focused on the main flow path and on the secondary flow path which passes through the largest pore body. These two flow paths are crucial for the description and understanding of the field  $c'$  (see Fig. 5). Both flow paths are in the plane  $y = 100 \mu\text{m}$ . The main flow path is the one whose axis is  $z = 200 \mu\text{m}$  and the center of the largest pore body is at  $x = 300 \mu\text{m}$  and  $z = 300 \mu\text{m}$ .

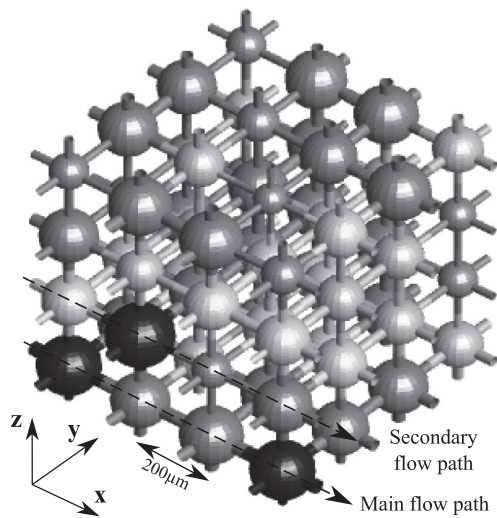


FIG. 5. Pore network PN1.

### 1. Flow field validation

In order to minimize discrepancy between the fields  $c'$ , the computed flow fields by both models have to be compared.

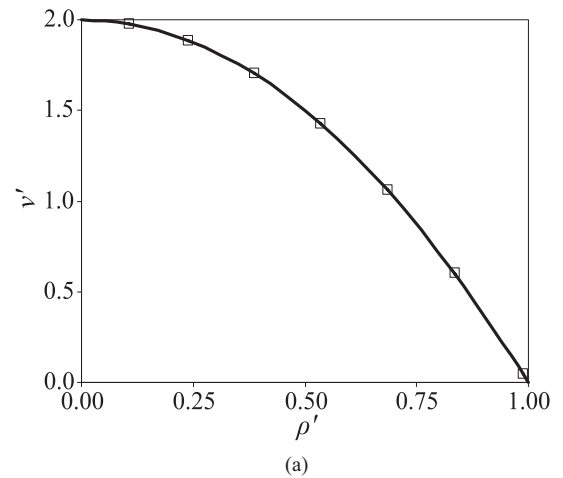
The transverse velocity profile obtained in pore throats by the PSM can be used to validate the Poiseuille profile used in the PNM. It should be emphasized that the pore space is the one shown in Fig. 5 and discretized by the LSM. The velocity profile of the shortest pore throat obtained by using the PSM is compared in Fig. 6(a) to the analytical solution (13) used in PNM. As shown in Fig. 6(b), a good agreement is observed for the mean velocity between two pore-body centers, despite the hydraulic resistance of the pore bodies, which is not taken into account in PNM.

The reactive transport solutions in this network are calculated with local values of  $Pe$  and  $PeDa$ . For the sake of simplicity, the mean diameter of the network elements,  $l_c = \langle d \rangle = 18.98 \mu\text{m}$ , is chosen as the characteristic length. The molecular diffusion coefficient  $D$  is supposed to be constant and equal to  $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . When the same  $Pe$  is imposed on both models, a comparable local velocity field is obtained, as observed in Fig. 6(c).

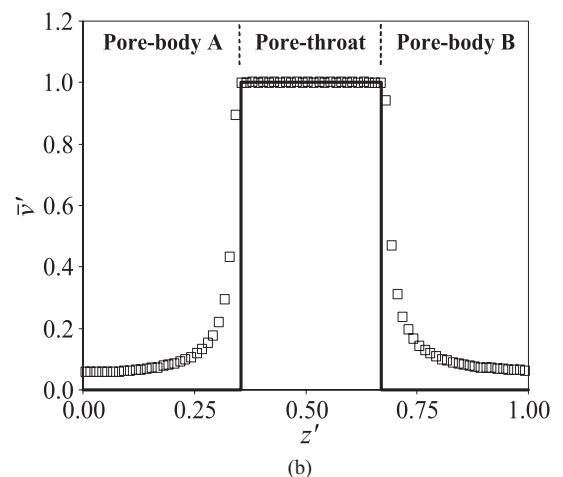
### 2. Concentration field validation

The normalized concentration obtained by the PSM in the pore space displayed in Fig. 5 and discretized by the LSM is used to validate the hypotheses implemented in the PNM; along a pore throat,  $X$  follows the analytical solution (18a) and does not depend on the longitudinal position; i.e., there is no effect of the boundaries of the pore throats. Figure 7 shows the PSM  $X$  in one pore throat for  $PeDa = 1$  and  $Pe = 1$ . Error bars in Fig. 7 represent the spreading along the pore-throat axis of the values of  $X$  for the same radius. The PSM confirms that  $X$  can be considered as established along the pore throats and follows the analytical solution (18a).

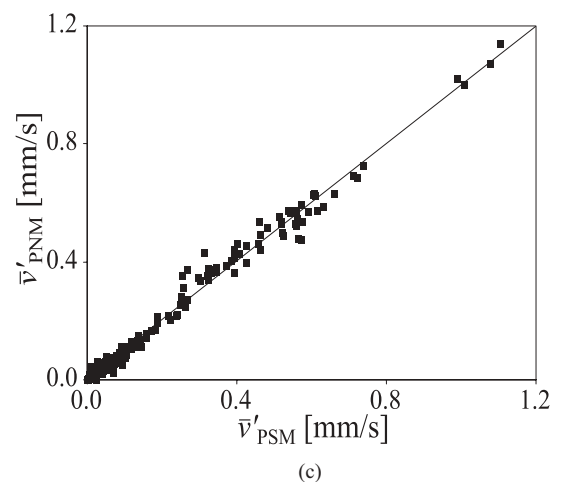
In Fig. 7,  $X$  is normalized by  $\bar{c}'$  in the pore-throat cross section. However,  $\bar{c}'$  in PSM calculations depends on the longitudinal position in the pore throat. It matches the solution of the average equation (20a), which appears to be a good



(a)



(b)



(c)

FIG. 6. Velocity comparison between PSM results ( $\square$ ) and the PNM solution ( $\text{—}$ ). (a) Comparison between the transverse velocity profiles  $v'$  in a throat of PN1; (b) comparison between the longitudinal velocity profiles  $\bar{v}'$  along the same pore throat. The mean velocity in each pore throat of PN1 computed by PNM is compared to PSM results in (c). The bisecting line corresponds to a perfect agreement between the two models.

approximation for reactive transport in pore throats that can be used in PNM formalism.

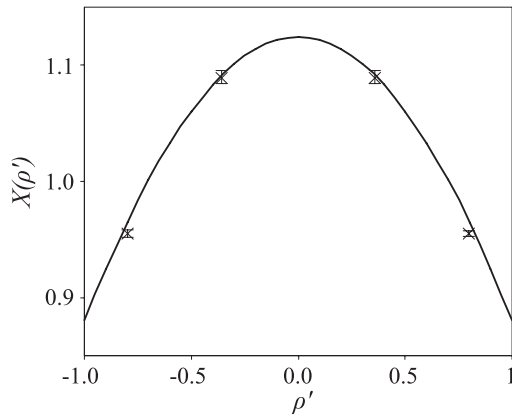


FIG. 7. The transverse normalized concentration profile  $X$  in the cross section of the pore throat PT1. Comparison between PSM results ( $\times$ ) and the analytical solution provided by (18a) and implemented into the PNM ( $\text{---}$ ). The small error bars relative to PSM results indicate the spreading of the transverse profile along the pore throat.

Then, the local distributions of  $c'$  obtained by using the PSM for  $\text{PeDa} = 1$  and  $\text{Pe} = 0.1, 1$ , and  $2$  in the whole network are compared to PNM results. The values of the dimensionless numbers are chosen in order to induce various solute distributions and to correspond to the regimes described by Daccord *et al.* [37]. These reaction regimes will be discussed in the rest of this section.

For  $\text{Pe}$  equal to  $0.1$ , diffusion is found to be dominant in the largest pore body (PB1). Therefore, the local solute distribution in this pore body is assumed to follow Eq. (24a). The PNM solution is compared to PSM calculations in Fig. 8(a). Despite some small convective effects in PB1 which cannot be taken into account by the PNM, a very good agreement between the models is observed. The pore bodies  $\bar{X}$  are satisfactorily compared in Fig. 9(a). It is seen that the largest pore body contains the largest amount of solute, which is in agreement with the results of Daccord *et al.* [37]. Indeed, for low  $\text{Pe}$  and high  $\text{PeDa}$ , dominant diffusion implies a dominant reaction in the largest elements of the network and this induces vuggy porosity formation.

For  $\text{Pe}$  equal to  $1$ , the condition for dominant diffusion in the largest pore body in the PNM is no longer satisfied and perfect mixing is assigned to PB1 in PNM calculations. For clarity, PNM and PSM results are compared only along the secondary flow path in Fig. 8(b). The PSM results, which are displayed in Fig. 9(b), show that convection influences the solute distribution, an effect which cannot be taken into account by the PNM. However, Fig. 9(b) shows that distributions of  $\bar{X}$  in all pore bodies of the network are generally in good agreement.

For  $\text{Pe}$  equal to  $2$ , according to the PSM, the dominant reaction in the asymptotic regime takes place along the main flow path, which should induce, with a modification of the geometry, the wormhole regime observed experimentally by Daccord *et al.* [37]. Indeed, for high  $\text{Pe}$  and high  $\text{PeDa}$ , the reaction occurs preferentially along the main flow path and it induces wormholing dissolution patterns. Variations of  $X$

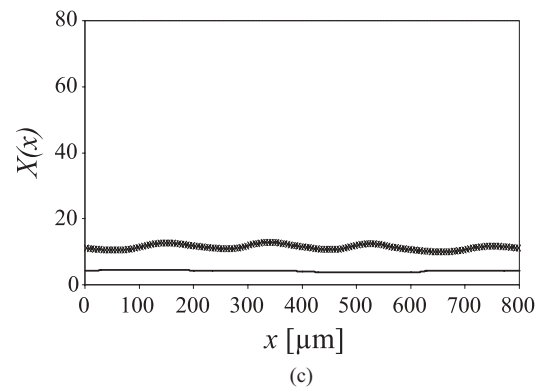
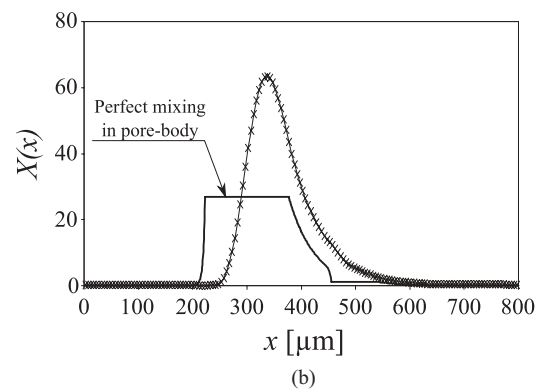
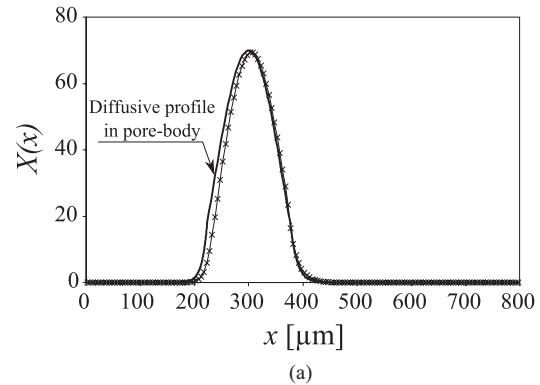


FIG. 8. Variations of the normalized concentration  $X$  at  $\text{PeDa} = 1$  along the secondary flow path for  $\text{Pe} = 0.1$  (a) and  $1$  (b) and along the main flow path for  $\text{Pe} = 2$  (c). Data are for PSM calculations ( $\times$ ) and the solution (24a) used in PNM pore bodies ( $\text{---}$ ).

along the main flow path are compared in Fig. 8(c). A ratio of roughly  $3$  is observed between PSM and PNM values, but the same qualitative longitudinal profiles, with little variation, are observed. This is also seen in Fig. 9(c), where the values of  $\bar{X}$  in pore bodies computed by PNM and PSM are compared. Underestimation of  $\bar{X}$  along the main flow path by the PNM has consequences on the whole network. Thus, by normalization, the largest pore body  $\bar{X}$  is overestimated. Anywhere else, the PNM and the PSM are very close.

Therefore, when diffusion is dominant, both the local variations of  $c'$  and the macroscopic behavior of the solute ( $\bar{X}$  within pore bodies) obtained by the PNM and the PSM are in perfect agreement. Moreover, despite the discrepancies observed between models when convection increases, the

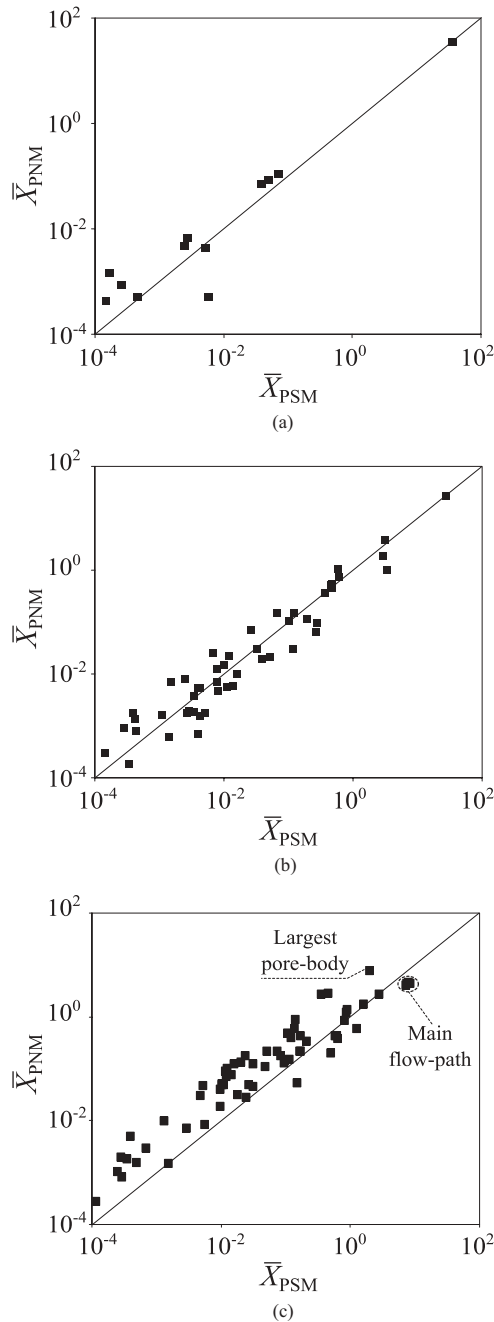


FIG. 9. Comparison of the average normalized concentration  $\bar{X}$  between the two models (PNM and PSM) within pore bodies of the network PN1 (Fig. 5) for  $PeDa = 1$ . Data are for  $Pe = 0.1$  (a), 1 (b), and 2 (c). The bisecting line corresponds to a perfect agreement between the two models.

global distributions of the solute in the network are in good agreement.

### 3. Validation of core scale coefficients

The macroscopic behavior of the PSM and the PNM are compared by using the two macroscopic parameters  $\bar{\gamma}^*$  and  $\bar{v}'$ . In the asymptotic regime, the apparent reaction rate  $\bar{\gamma}^*$  is computed by using the PSM as the exponential decrease rate of  $c'$  and by using the PNM as the average of  $\gamma^*$  in each pore

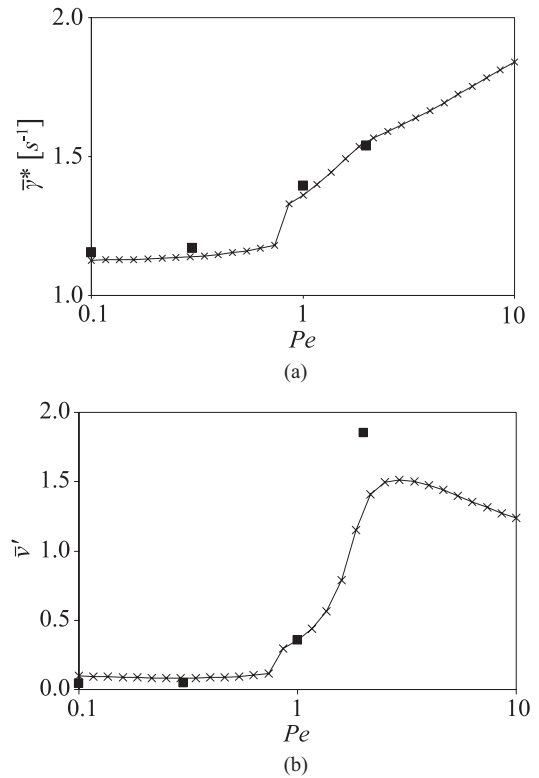


FIG. 10. The apparent reaction rate  $\bar{\gamma}^*$  (a) and the average solute velocity  $\bar{v}'$  (b) in the synthetic network PN1 as functions of the Péclet number  $Pe$ .  $PeDa = 1$ . Data are for the PSM (■) and the PNM (×).

body and pore throat (21a) weighted by  $c'$ . Therefore,

$$\bar{\gamma}_{\text{PSM}}^* = \frac{2 \langle c'_{it} \rangle - \langle c'_{it+1} \rangle}{\delta t \langle c'_{it} \rangle + \langle c'_{it+1} \rangle}, \quad (31a)$$

$$\bar{\gamma}_{\text{PNM}}^* = \frac{\langle \bar{c}' V \gamma^* \rangle}{\langle \bar{c}' V \rangle}, \quad (31b)$$

where  $\langle \cdot \rangle$  is the volume integral over the void space of the porous medium. In the PSM,  $\delta t$  is the time step and  $c_{it}$  is the local field of  $c'$  at iteration  $it$ .  $\bar{c}'$  is determined by using the PNM [cf. (20b)];  $V$  is the volume of each element of the network. These global reaction rates are satisfactorily compared in Fig. 10(a). The observed discontinuity of  $\bar{\gamma}_{\text{PNM}}^*$  at  $Pe \approx 0.8$  is due to the shift from dominant diffusion to perfect mixing in the pore bodies.

Let  $\bar{v}'$  be the average fluid velocity within the pore space weighted by  $\bar{c}'$ :

$$\bar{v}' = \frac{\langle \bar{c}' \bar{v}_x \rangle}{\langle \bar{c}' \rangle \langle \bar{v}_x \rangle}, \quad (32)$$

where  $\langle \bar{c}' \rangle$  and  $\langle \bar{v}_x \rangle$  are the volume averages of  $c'$  and of the velocity in each element of the network determined by both the PNM and the PSM, respectively.  $\langle \bar{v}_x \rangle$  is also equal to the interstitial velocity of the fluid.  $\bar{v}'$  is used to evaluate the velocity of the solute on the core scale by using both the PNM and the PSM. The variations of this quantity with  $Pe$  are displayed for both models in Fig. 10(b). For the apparent reaction rate, a discontinuity of  $\bar{v}'_{\text{PNM}}$  is observed for  $Pe \approx 0.8$ . For  $Pe = 2$ , the observed discrepancy is mostly induced by the low value of  $c'$  obtained by the PNM along the main flow

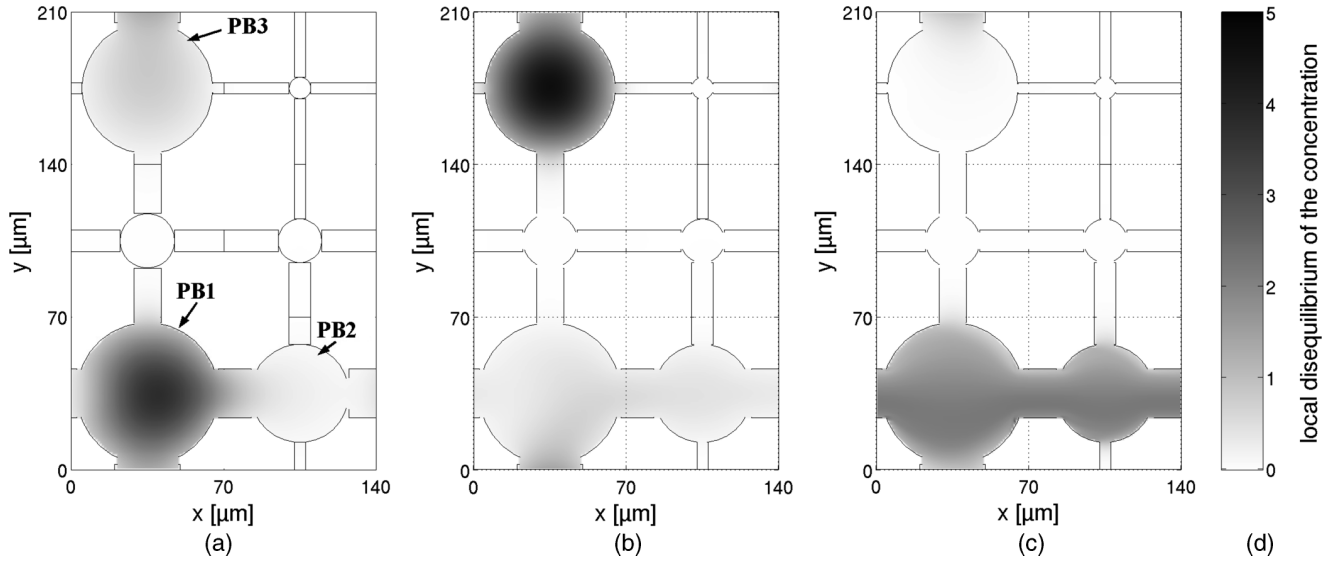


FIG. 11. The normalized concentration  $c'$  obtained by the PSM in PN2 for  $PeDa = 1$ . Data are for  $Pe = 0.1$  (a), 1 (b), and 50 (c). (d) Gray scale used to display the local normalized concentration.

path where the dominant reaction takes place. Despite the assumptions made in the PNM, a good quantitative agreement between models is observed for the macroscopic parameters.

### B. Validation of reaction regimes

The second proposed geometry, reduced to six pore bodies in a single plane and called PN2, has been devised for a better understanding of the various reaction patterns observed in the asymptotic regime. A cross section of the chosen geometry is shown in Fig. 11. Three facts are important to notice about this geometry: first, the main flow path is composed of the pore bodies PB1 and PB2; second, the largest pore body PB1 belongs to the main flow path; third, the largest pore body out of the main flow path, PB3, belongs to the secondary flow path.

Three local fields  $c'$  are illustrated in Fig. 11; the cross sections of the fields using the PSM are drawn for  $Pe = 0.1$ , 1, and 50 to illustrate the three reaction regimes observed at  $PeDa = 1$ . Indeed, Fig. 11(a) illustrates the first reaction regime identified for PN1, i.e., reaction occurring within the largest pore body for low  $Pe$ . Moreover, in Fig. 11(c), a dominant reaction is observed in the main flow path for very high  $Pe$ . However, for an intermediate  $Pe$  ( $Pe = 1$ ), a particular reaction regime is observed [Fig. 11(b)]. In this transitional regime, reaction occurs preferentially within the largest pore body out of the main flow path.

Of course, the governing regime has important consequences on the value of the macroscopic parameters and on the porosity-permeability evolution. The transition regime [Fig. 11(b)] would induce a lower macroscopic velocity because the fluid velocity in the main flow path is faster than in the secondary flow path where the reaction is dominant.

The variations of  $\bar{X}$  in the three main pore bodies (PB1, PB2, and PB3) as a function of  $Pe$  are displayed in Fig. 12 for the PNM and the PSM.

A perfect agreement between models is observed for  $Pe = 0.1$  in each pore body. The reaction occurs preferentially for the two models in the largest pore body, PB1.

For  $Pe = 1$  and  $Pe = 10$ , both PNM and PSM calculations show that the reaction occurs preferentially in PB3 (Fig. 12). However, small discrepancies of concentrations appear which are due to the zero velocity assumed by the PNM in pore bodies. Nevertheless, the observed discrepancy between models remains small since the reaction mostly occurs in PB3 where diffusion is still dominant for  $Pe \leq 10$ .

For  $Pe = 50$ , PSM calculations show that reaction occurs preferentially along the main flow path and that it induces wormholing dissolution patterns [Fig. 11(c)]; indeed,  $\bar{X}_{PB1}$  and  $\bar{X}_{PB2}$  are larger than  $\bar{X}_{PB3}$ , as observed in Fig. 12. Moreover, according to the PNM, the wormholing reaction regime is not fully established for  $Pe = 50$  since the network still undergoes a dominant reaction in PB3. However, the larger  $Pe$  becomes, the more dominant the main flow path becomes until  $\bar{X}_{PB1}$  and  $\bar{X}_{PB2}$  overtake  $\bar{X}_{PB3}$  for  $Pe \approx 200$ . The observed discrepancy is due to the PNM, where the pore-body hydraulic resistance is neglected. As a consequence, higher  $Pe$  is needed to observe a dominant reaction along the main flow path in the PNM.

Therefore, it is important to notice that the same three reaction regimes are obtained by both models.

## C. Discussion

### 1. Model complementarity

The proposed study shows a good agreement between the two models despite their different application scales. The same qualitative behavior and the same regime changes are observed by using both models for the studied networks. Local resolution of flow and concentration allows a better understanding of the limitations of PNM assumptions. For low  $Pe$ , a very good quantitative agreement between models is observed. Thus, in diffusive conditions, the simplifying assumptions of the PNM are justified and compatible with the exact PSM calculations.

For high  $Pe$ , the strong assumptions of the PNM relative to pore bodies can lead to significant discrepancies in  $c'$  when compared to the PSM. One should notice that, generally in the

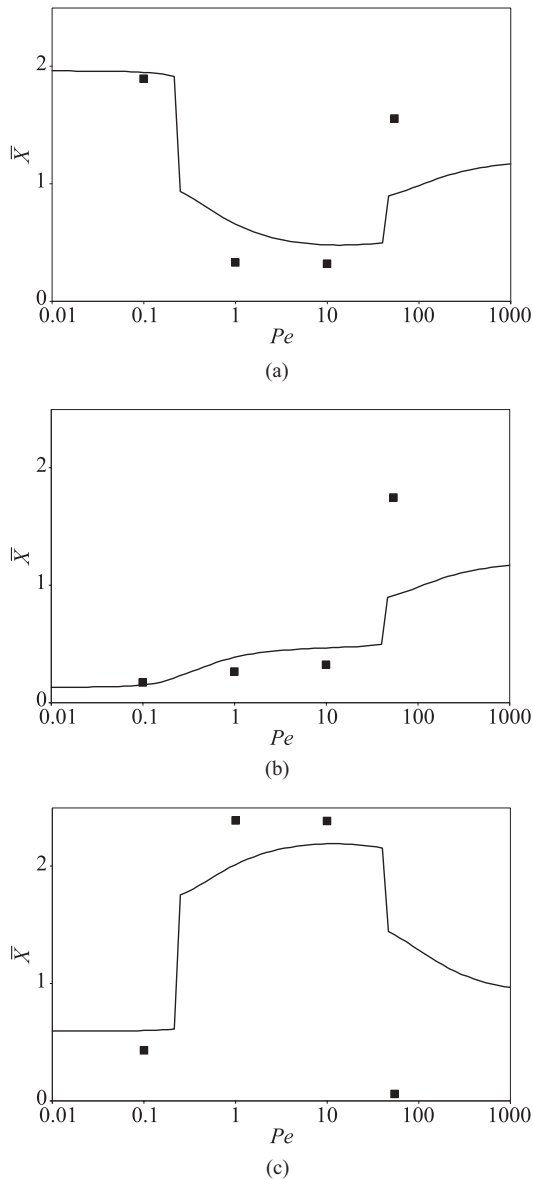


FIG. 12. The average normalized concentration  $\bar{X}$  as a function of  $Pe$  in (a) the largest pore body (PB1), (b) the second pore body along the main flow path (PB2), and (c) the largest pore body out of the main flow path (PB3). Data are for the PSM (■) and the PNM (—).

PNM, the porous medium is not modeled by a regular lattice aligned with the pressure gradient ( $\theta = 0^\circ$ ). This kind of pore-network construction is not able to take into account the tortuosity of a real porous medium. A classical way to avoid this problem is to consider a regular lattice rotated by  $\theta = 45^\circ$  with respect to the applied pressure gradient, or to consider an irregular lattice. For these porous media, the comparison between PSM and PNM results should be even better since the perfect mixing assumption in pore bodies would be more justified.

## 2. Reaction regimes

According to Daccord *et al.* [37], three main regimes occur during a surface reaction depending on  $Pe$  and  $PeDa$  numbers: a uniform reaction for low  $PeDa$ , a flow path reaction for high  $PeDa$  and high  $Pe$  (inducing wormholing), and a compact

reaction for high  $PeDa$  and low  $Pe$  (inducing vuggy porosity formation). Thus, for high  $PeDa$ , this classification predicts a change of reaction regime with  $Pe$ , from compact reaction to wormholing. This change is confirmed by both PNM and PSM wall flux calculations performed on PN1 (Sec. IV A). The evolution of the reaction regime with  $Pe$  results from the competition, in terms of  $c'$ , between the largest pore body and the main flow path. However, in PN2, where the largest pore body is on the main flow path, an intermediary reaction regime appears between compact and wormholing reaction regimes. To the best of our knowledge, this specific regime was not observed in the literature.

For a better understanding of conditions for this new intermediary regime to appear, the main and secondary flow paths of PN2, denoted  $FP_M$  and  $FP_S$ , respectively, in Fig. 13, are independently studied by using the PNM. The flow path with the slowest  $\bar{\gamma}^*$  is likely to dominate the solute transport. In Fig. 13(c), the reaction rates  $\bar{\gamma}^*$  of  $FP_M$  and  $FP_S$  are plotted as functions of  $Pe$  (cf. Fig. 12); two crossing points are noticed ( $Pe \approx 0.25$  and  $Pe \approx 300$ ). Thus, for a given  $Pe$ , the local velocities in  $FP_M$  and  $FP_S$  are the same as in the corresponding flow paths in PN2. For low  $Pe$  ( $Pe < 0.25$ ),  $c'$  in PN2 is localized essentially in the main flow path since the reaction rate of  $FP_M$  is slower than that of  $FP_S$  [Fig. 13(c)]; the same behavior is observed in Fig. 12. For moderate  $Pe$  ( $0.25 < Pe < 300$ ),  $c'$  in PN2 is localized essentially in  $FP_S$  because its reaction rate is slower than the  $FP_M$  one [Fig. 13(c)]; the same behavior is also observed in Fig. 12. For high  $Pe$  ( $Pe > 300$ ),  $c'$  in PN2 is localized along  $FP_M$  because its rate is again slower than the  $FP_S$  one [Fig. 13(c)], as observed in Fig. 12.

By considering only the calculations performed either on  $FP_M$  or on  $FP_S$ , one can notice the increase of the apparent reaction rate  $\bar{\gamma}^*$  with  $Pe$ , which corresponds to an acceleration of the chemical reaction. For a better understanding of this phenomenon, one should notice that, for high  $PeDa$ , the mean reaction rate of each element of the network (pore body or pore throat) is inversely related to the square of its radius. Indeed, for high  $PeDa$ ,  $\omega$ , which is the solution of (A7) [or (A12) depending on the shape of the element], tends to a constant. Thus,  $\bar{\gamma}^*$ , which is equal to  $\lambda$  in (A3), is related to the radius of an element through (A6) (see Appendix A for more details). Therefore, the larger an element, the slower the reaction rate (because the reaction is limited by diffusion). Nevertheless, for low  $Pe$ , solute exchanges between elements are limited; each element reacts according to its own rate  $\bar{\gamma}^*$ . Since the element (or group of elements) with the slowest reaction rate dominates the solute transport in the asymptotic regime, the reaction occurs in the larger pore body for low  $Pe$ . Thus, the calculated  $\bar{\gamma}^*$  is slower than for any higher value of  $Pe$ .

Moreover, the exchanges of solute along  $FP_M$  and  $FP_S$  increase with  $Pe$ . Thus,  $c'$  in the largest pore body of each flow path is convected out and consumed by the nearby pore throats. Since these elements are necessarily smaller and their reaction rate is faster, a speed up of the apparent reaction rate of the flow path is induced; for instance, this acceleration is observed in Fig. 13(c) around  $Pe = 1$  and  $Pe = 100$  for  $FP_M$  and  $FP_S$ , respectively. Therefore,  $\bar{\gamma}^*$  is an increasing function of  $Pe$ .

Finally, when convection is dominant over diffusion within  $FP_M$  or  $FP_S$  (for very high  $Pe$ ), the distribution of  $c'$  is uniform



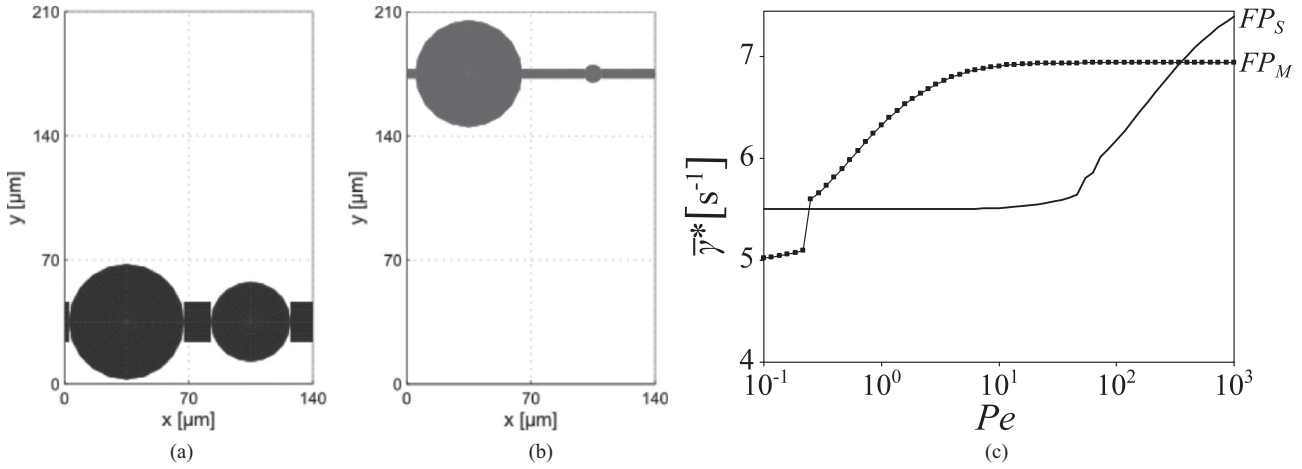


FIG. 13. The main flow path (a) and the secondary flow path (b) of PN2. (c) The apparent reaction rate  $\bar{\gamma}^*$  as a function of  $Pe$  for the main (■) and secondary (—) flow paths.

along the flow path. The obtained reaction rate, denoted  $\bar{\gamma}_c^*$ , is the quickest reaction rate that can be reached by the considered geometry. Since  $c'$ , in this case, is uniform,  $\bar{\gamma}_c^*$  can be evaluated by using (31b) as the volume average of  $\gamma^*$  along the considered flow path (FP):

$$\bar{\gamma}_c^* = \frac{\sum_{FP} V \gamma^*}{\sum_{FP} V}. \quad (33)$$

Thus, the intermediary reaction regime, highlighted by the study of PN2, appears when two conditions are satisfied. First, the largest pore body of the network must belong to the main flow path. Second, at least one element of the pore network out of the main flow path must have a reaction rate slower than the critical reaction rate  $\bar{\gamma}_c^*$  of the main flow path.

Since  $\gamma^*$  is inversely related to the square of the diameter  $D$  of the element for high  $PeDa$ , the above conditions can be formulated by using element diameters. A critical diameter  $D_c$  is defined as the diameter of a pore body where the solute reacts at the same rate as on the main flow path of the network. The second condition necessitates that at least one pore body diameter is greater than  $D_c$ :

$$\forall m \notin FP_M, \quad D_m < \max_{FP_M} D, \quad (34a)$$

$$\exists m \notin FP_M, \quad D_m > D_c = \sqrt{\frac{\sum_{FP_M} V}{\sum_{FP_M} \frac{V}{D^2}}}. \quad (34b)$$

Of course, these two conditions are verified in PN2. The largest pore body is on the main flow path with a diameter of  $D_{\max} = 65 \mu\text{m}$ ; the critical diameter is  $D_c \approx 55 \mu\text{m}$  and  $D_{PB3} = 60 \mu\text{m}$  is the diameter of the largest pore body out of the main flow path. Thus, this intermediate regime disappears when the diameter of PB3 is smaller than  $55 \mu\text{m}$ . Figure 14 shows the mean  $c'$  calculated by using the PNM in the modified PN2 (PB3 =  $55 \mu\text{m}$  instead of  $60 \mu\text{m}$ ). Whatever the value of  $Pe$ ,  $c'$  in PB1 is always higher than in the new PB3 and there is no longer an intermediate reaction regime. On the one hand, a compact reaction is observed at low  $Pe$ ; diffusion is dominant in PB1 and its mean  $c'$  is high. On the other hand, for high  $Pe$ ,

the network undergoes a wormholing regime; perfect mixing is assumed in PB1 and PB3 and their  $c'$  values are around 1.

## V. APPLICATION OF THE PNM TO A PORE NETWORK EXTRACTED FROM A REAL ROCK SAMPLE

In this section, the reactive flow modeling using the PNM is applied to an irregular 3D pore network that is extracted from microtomography images (Fig. 15). Due to the complexity of real porous media, the mixing in pore bodies is improved and the local tortuosity of pore throats reduces the relative contribution of pore bodies to permeability. Therefore, in such a geometry, the PNM assumptions are more realistic. The imaged sample is used to calculate the macroscopic coefficients of the reactive transport.

The studied network is extracted from a sample of Fontainebleau sandstone of  $(3000 \mu\text{m})^3$  with a porosity of 14.1%, an absolute permeability of 765 mD, and a formation factor equal to 32. The selected sample is homogeneous with an average value of pore-body and of pore-throat diameters equal to 90 and  $25 \mu\text{m}$ , respectively (Fig. 16). Only the pore structure of the Fontainebleau sandstone is taken into account. For simplicity, the chemical interaction at the fluid-rock interface is modeled by a constant and homogeneous  $\kappa$ .

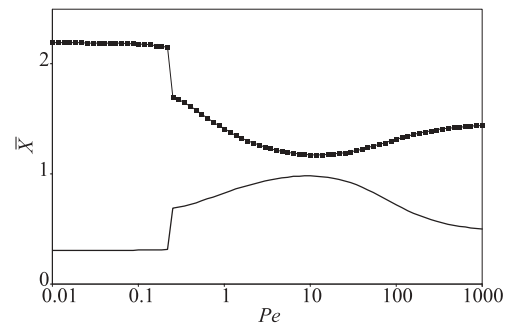


FIG. 14. The average normalized concentration  $\bar{X}$  calculated by using the PNM in the modified PN2 as a function of  $Pe$ . In contrast to the original PN2, the PB3 diameter is reduced in order not to satisfy (34b). Data are for PB1 (■) and PB3 (—).

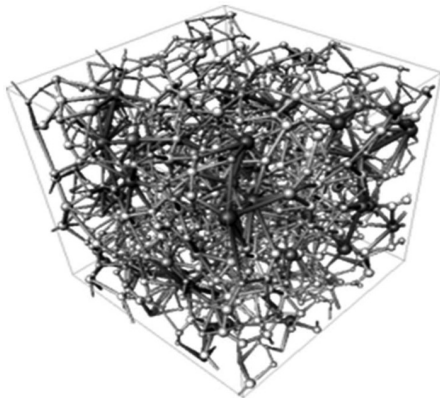


FIG. 15. Geometry of a pore network extracted from a real rock sample.

By using the PNM, the reactive transport is solved and the apparent reaction rate and the effective solute velocity are computed from (31b) and (B1). These macroscopic coefficients are presented in Figs. 17(a) and 17(b).  $\bar{\gamma}'$  is the apparent reaction rate on the core scale normalized by the reaction rate in perfect mixing conditions, whereas  $\bar{v}^*/\langle v \rangle$  is the normalization of the effective solute velocity by the mean interstitial velocity of the fluid (see Appendix B).

At low PeDa, the solute is uniformly distributed; i.e., the solute is not influenced by the structure of the rock ( $\bar{\gamma}'$  and  $\bar{v}'$  equal one). Under these conditions, the reaction is so slow that the solute has time to spread by diffusion over the whole porous medium and a uniform reaction is induced.

The influence of the structure of the rock on the macroscopic coefficients is an increasing function of PeDa. It induces the decrease of the apparent reaction rate and velocity. A discontinuity of  $\bar{v}^*$  is observed in Fig. 17(b) for Pe around 2. This collapse of  $\bar{v}^*$  is due to the appearance of the intermediate reaction regime highlighted in Sec. IV B.

A remark can be made on this case about the used computation resources. Because of the distribution of diameters in this network (Fig. 16) and of the large volume, a cubic discretization for the PSM would imply a lattice of roughly  $10^9$  cells. Such a volume cannot be addressed yet by the PSM.

Using the PNM, roughly 30 000 elements are needed to define the network geometry. Nevertheless, around 3 computation days and over 2.4 gigabytes of RAM are necessary to obtain the results displayed in Figs. 17(a) and 17(b).

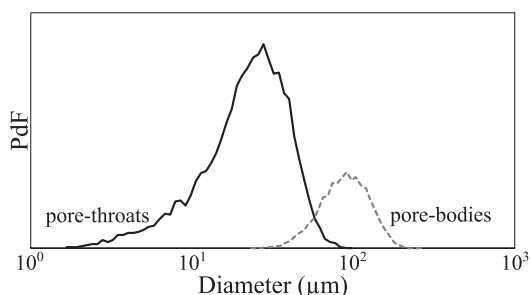


FIG. 16. The probability density functions of pore-body and pore-throat diameters in the network displayed in Fig. 15.

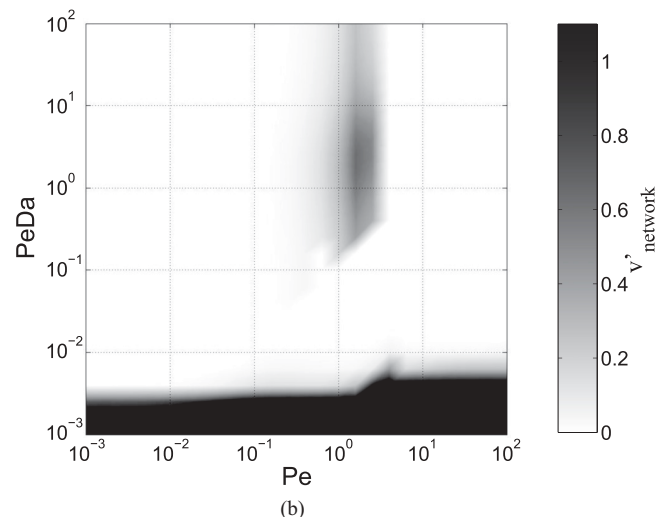
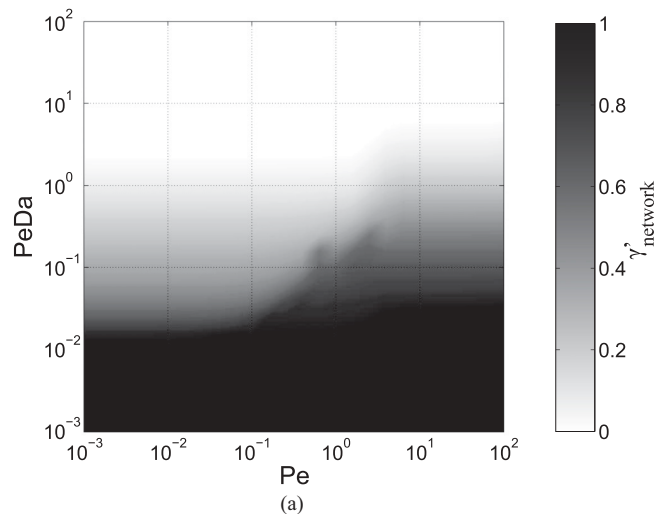


FIG. 17. The dimensionless effective reaction rate  $\bar{\gamma}'$  (a) and the effective solute velocity  $\bar{v}^*/\langle v \rangle$  (b) of an irregular network as functions of the dimensionless numbers Pe and PeDa.

## VI. CONCLUDING REMARKS

Two methods are used to solve reactive transport in a porous medium, the PSM, which solves on the microscale, and the PNM, which reformulates this problem on a larger scale. When the simulations for both methods are made in identical media under the same conditions, the two models provide analogous solutions. The present investigation validates the hypotheses and the formulations used in the PNM in order to describe flow, surface reaction, and transport in each element of the network. PSM calculations show that  $v$  and  $X$  can be considered as established along the pore throats and follow the analytical solutions for an infinite capillary. Despite the PNM assumptions in pore bodies—zero velocity and perfect mixing or dominant diffusion for  $c'$ —a very good agreement between the models is observed.

From a computing point of view, for PN1, the PSM requires 3 gigabytes during 2 days while the PNM only needs 100 megabytes and a few seconds on the same computer. Because of the use of the analytical solutions in the network elements,

VARLOTEAUX, VU, BÉKRI, AND ADLER

PHYSICAL REVIEW E **87**, 023010 (2013)

the PNM can be applied to large velocities and reaction rates. However, this approach cannot represent exactly the geometry and the local evolutions of the solute. The PNM only provides an average description of solute distribution in pore bodies and pore throats. Because of the simplifications used in the PNM, a large volume can be addressed with affordable computation resources.

A new reaction regime, not mentioned in the literature, is brought into light which depends on the localization and the diameter of the largest elements of the porous medium with respect to the main flow path. This new reaction regime can have consequences on the macroscopic behavior of the solute which can change the distribution pattern of the concentration in reservoir simulators [38].

#### APPENDIX A: ANALYTICAL RESOLUTION OF THE TRANSVERSE PROFILE

This Appendix is devoted to the resolution of reactive transport in infinite capillary tubes and in closed spheres. As a reminder, the reactive transport of a solute is governed by

$$\text{Pe}\nabla'c' \cdot \mathbf{v}' - \nabla'^2 c' = -\frac{L^2}{DT} \frac{\partial c'}{\partial t} \quad \text{in } \Omega_F, \quad (\text{A1})$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla' c' = -\text{PeDa} c' \quad \text{on } \Gamma. \quad (\text{A2})$$

##### 1. Infinite capillary tube

In the asymptotic regime, (A1) becomes a well-known second-order ordinary differential equation because  $c'(\rho, t)$  is decomposed as

$$c'(\rho, t) = X(\rho) \exp(-\lambda t). \quad (\text{A3})$$

For an infinite cylinder, the local problem is governed by

$$\frac{1}{\rho'} \frac{d}{d\rho'} \left( \rho' \frac{dX}{d\rho'} \right) + \frac{\lambda r^2}{D} X(\rho') = 0, \quad (\text{A4})$$

whose solutions are linear combinations of Bessel functions of first and second kinds (commonly denoted  $J_0$  and  $Y_0$ , respectively), where  $r$  is the radius of the cylinder and  $\rho'$  is the dimensionless radial coordinate ( $\rho' = \rho/r$ ). However,  $Y_0$  is discontinuous at zero, which is not compatible with the continuity of the concentration profile. Thus, the normalized concentration profile is

$$X(\rho') = aJ_0(\omega\rho'), \quad (\text{A5})$$

where  $\omega$  is a dimensionless factor related to the exponential decrease rate  $\lambda$ ;  $\omega$  depends on the surface reaction rate. Indeed, by substitution of (A5) into (A4), the following relation between  $\omega$  and  $\lambda$  is obtained:

$$\lambda = \frac{D\omega^2}{r^2}. \quad (\text{A6})$$

Moreover, by substituting the local solution (A5) into the boundary condition equation (A2), a relation can be deduced between  $\omega$  and the local PeDa of the cylinder:

$$\frac{\omega J_1(\omega)}{J_0(\omega)} = \frac{\kappa r}{D} = \text{PeDa}. \quad (\text{A7})$$

Since a general analytical solution of this equation does not exist,  $\omega$  must be numerically determined for a given PeDa. In order to deal with a dimensionless profile  $X(\rho')$ , its mean value over a section of the cylinder is fixed to 1. This leads to the final expression of  $X$  for a cylinder:

$$X(\rho') = \frac{\omega^2}{2\text{PeDa}} \frac{J_0(\omega\rho')}{J_0(\omega)}. \quad (\text{A8})$$

##### 2. Closed sphere

Within a closed sphere, the local problem can be written as

$$\frac{1}{\rho'^2} \frac{d}{d\rho'} \left( \rho'^2 \frac{dX}{d\rho'} \right) + \frac{\lambda R^2}{D} X(\rho') = 0, \quad (\text{A9})$$

where  $R$  is the radius of the sphere and  $\rho'$  is the dimensionless radial coordinate ( $\rho' = \rho/R$ ). The physical solution of this equation is

$$X(\rho') = a \frac{\sin(\omega\rho')}{\omega\rho'}. \quad (\text{A10})$$

By substituting Eq. (A10) into (A9), an analogous relation to (A6) is obtained:

$$\lambda = \frac{D\omega^2}{R^2}. \quad (\text{A11})$$

Since the same reasoning can be used for the boundary condition, the following relation is deduced:

$$1 - \frac{\omega}{\tan \omega} = \frac{\kappa R}{D} = \text{PeDa}. \quad (\text{A12})$$

Similarly to the cylinder geometry, the determination of  $\omega$  requires a numerical evaluation for a given PeDa. The final expression of  $X$  within a closed sphere is obtained by normalizing the mean concentration over the whole sphere:

$$X(\rho') = \frac{\omega^2}{3\text{PeDa}} \frac{\sin(\omega\rho')}{\rho' \sin(\omega)}. \quad (\text{A13})$$

#### APPENDIX B: MACROSCOPIC SOLUTE VELOCITY

According to Shapiro and Brenner [39], the macroscopic velocity of the solute  $\bar{\mathbf{v}}^*$  can be expressed as

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{\langle X_0 Y_0 \mathbf{v} + D(Y_0 \nabla X_0 - X_0 \nabla Y_0) \rangle}{\langle X_0 Y_0 \rangle}, \quad (\text{B1})$$

where  $X_0$  and  $Y_0$  are the solutions of the local reactive transport problem and its adjoint problem, respectively. This expression is adapted to the PNM as proposed by Varloteaux *et al.* [38]. The macroscopic velocity of the solute is used to represent the advective contribution of the reactive transport at a macroscopic scale. Of course, this velocity is not equal to  $\bar{\mathbf{v}}'$  defined in Sec. IV A.

REACTIVE TRANSPORT IN POROUS MEDIA: PORE- . . .

PHYSICAL REVIEW E **87**, 023010 (2013)

- [1] O. Izgec, B. Demiral, H. Bertin, and S. Akin, *Transp. Porous Media* **72**, 1 (2008).
- [2] O. Izgec, B. Demiral, H. Bertin, and S. Akin, *Transp. Porous Media* **73**, 57 (2007).
- [3] S. Bekri, J.-F. Thovert, and P. Adler, *Chem. Eng. Sci.* **50**, 2765 (1995).
- [4] C. L. Phillips, MIT Undergrad. J. Math. **1**, 155 (1999).
- [5] J. A. Sethian and P. Smereka, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **35**, 341 (2003).
- [6] A. C. Payatakes and M. M. Dias, *Rev. Chem. Eng.* **2**, 85 (1984).
- [7] B. W. Lindquist, A. Venkatarangan, J. Dunsmuir, and T.-F. Wong, *J. Geophys. Res.* **105**, 21509 (2000).
- [8] C. Laroche and O. Vizika, *Transp. Porous Media* **61**, 77 (2005).
- [9] A. Al-Kharusi and M. Blunt, *J. Petrol. Sci. Eng.* **56**, 219 (2007).
- [10] A. Raouf and S. Hassanizadeh, *Transp. Porous Media* **81**, 391 (2009).
- [11] Q. Kang, P. C. Lichtner, H. S. Viswanathan, and A. I. Abdel-Fattah, *Transp. Porous Media* **82**, 197 (2009).
- [12] I. Fatt, *Trans. AIME* **207**, 144 (1956).
- [13] M. Blunt, D. Zhou, and D. Fenwick, *Transp. Porous Media* **20**, 77 (1995).
- [14] M. I. J. van Dijke and K. S. Sorbie, *Phys. Rev. E* **66**, 046302 (2002).
- [15] P. Øren, *J. Petrol. Sci. Eng.* **39**, 177 (2003).
- [16] C. Lu and Y. C. Yortsos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 3008 (2004).
- [17] J. Ochi, *Transp. Porous Media* **37**, 303 (1999).
- [18] M. Sahimi, A. R. Mehrabi, N. Mirzaee, and H. Rassamdana, *Transp. Porous Media* **41**, 325 (2000).
- [19] S. Bhat, in SPE Western Regional Meeting (Bakersfield, USA, 1998), p. 46210.
- [20] C. Lu and Y. C. Yortsos, *Phys. Rev. E* **72**, 036201 (2005).
- [21] A. Raouf, S. M. Hassanizadeh, and A. Leijnse, *Vadose Zone J.* **9**, 624 (2010).
- [22] L. Li, C. A. Peters, and M. Celia, *Adv. Water Resour.* **29**, 1351 (2006).
- [23] D. Kim, *Scale-up of reactive flow through network flow modelling* (State University of New York at Stony Brook, New York, USA, 2009).
- [24] L. Algive, S. Bekri, M. Robin, and O. Vizika, in *Proceeding of the International Symposium of the Society of Core Analysts*, 10 (SCA, Calgary, 2007).
- [25] L. Algive, S. Bekri, and O. Vizika, *SPE J.* **15**, 618 (2010).
- [26] J. A. Sethian, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **93**, 1591 (1996).
- [27] C. Lu and Y. C. Yortsos, *AIChE J.* **51**, 1279 (2005).
- [28] S. Bekri and O. Vizika, in *Proceeding of the International Symposium of the Society of Core Analysts*, 22 (SCA, Trondheim, 2006).
- [29] S. Youssef, E. Rosenberg, N. Gland, S. Bekri, and O. Vizika, in *Proceeding of the International Symposium of the Society of Core Analysts*, 17 (SCA, Calgary, 2007).
- [30] P. E. Øren and S. Bakke, *Transp. Porous Media* **46**, 311 (2002).
- [31] R. Sok, M. Knackstedt, A. Sheppard, W. Pinczewski, W. Lindquist, A. Venkatarangan, and L. Paterson, *Transp. Porous Media* **46**, 345 (2002).
- [32] J.-F. Thovert, J. Salles, and P. M. Adler, *J. Microsc.* **170**, 65 (1993).
- [33] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1992).
- [34] R. Sankarasubramanian and W. N. Gill, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **333**, 115 (1973).
- [35] M. Shapiro and H. Brenner, *Chem. Eng. Sci.* **41**, 1417 (1986).
- [36] H. Brenner, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **297**, 81 (1980).
- [37] G. Daccord, O. Lietard, and R. Lenormand, *Chem. Eng. Sci.* **48**, 179 (1993).
- [38] C. Varloteaux, S. Békri, and P. M. Adler, *Adv. Water Resour.* **53**, 87 (2013).
- [39] M. Shapiro and H. Brenner, *Chem. Eng. Sci.* **43**, 551 (1988).



## Chapitre 6

# Résolution temporelle du transport réactif

### Sommaire

---

<b>6.1 Démarche de résolution . . . . .</b>	<b>110</b>
6.1.1 Discrétisation de la géométrie . . . . .	110
6.1.2 Discrétisation des équations . . . . .	111
6.1.3 Discrétisation des canaux . . . . .	112
6.1.4 Bilan de matière dans les pores . . . . .	114
6.1.5 Résumé de la mise en équation du problème . . . . .	115
<b>6.2 Optimisation du temps de calcul . . . . .</b>	<b>116</b>
<b>6.3 Applications à un réseau synthétique (<math>PN\#2</math>) . . . . .</b>	<b>117</b>
6.3.1 Évolution temporelle de la vitesse de réaction instantanée $\Upsilon(t')$ . . . . .	118
6.3.2 Évolution du champ de concentration . . . . .	122
6.3.3 Comparaison aux temps longs . . . . .	125
<b>6.4 Conclusions . . . . .</b>	<b>125</b>

---

Tout au long de ce chapitre, nous abandonnerons l'hypothèse de régime asymptotique, hypothèse nécessaire à la détermination des coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif à l'échelle de la carotte. Nous souhaitons nous affranchir de cette contrainte dans plusieurs buts : (i) vérifier l'existence d'un régime asymptotique et en déduire le temps nécessaire à son établissement ; (ii) étayer les arguments exposés dans le Chapitre 5 concernant l'apparition des régimes réactionnels grâce au suivi de l'évolution du champ de concentration au cours du temps ; (iii) développer un modèle temporel pour aider à l'interprétation et au dimensionnement d'expériences en laboratoire. Ce dernier point est très important étant donné que la réaction y est nécessairement accélérée afin de rendre observables les phénomènes physiques sur un temps raisonnable. Dans ces conditions, le temps nécessaire à l'établissement du régime asymptotique peut avoir une influence déterminante sur les modifications de la structure, induites par la réaction chimique. Dès lors, la variation de porosité observée pendant l'injection d'un fluide en déséquilibre chimique avec la minéralogie de la roche ne peut être retranscrite par le régime asymptotique seul.

Pour résoudre le transport réactif de façon temporelle, nous adoptons l'approche développée

dans le chapitre 4, mais en discrétisant par la méthode des volumes finis l'équation du transport réactif (4.4).

Enfin, le modèle ainsi développé est appliqué au réseau synthétique  $PN\#2$  présenté dans le Chapitre 5. Le but est de comparer les résultats avec ceux obtenus lors de la résolution asymptotique du transport réactif (Chapitre 5) et d'évaluer les effets du régime transitoire sur la répartition asymptotique du soluté. De plus, le temps d'établissement du régime asymptotique est évalué et comparé avec l'évaluation du temps caractéristique du transport réactif introduit dans la Section 2.4.1.

## 6.1 Démarche de résolution

Nous reprenons ici l'approche du réseau de pores pour représenter la structure de la roche. Afin de nous affranchir d'une résolution des équations locales régissant le transport réactif – démarche employée dans l'approche PSM présentée dans le Chapitre 5 – nous supposons que le profil transversal du déséquilibre chimique de chaque élément constituant le réseau de pores (pore et canal) est établi. Grâce à cette hypothèse, nous pouvons utiliser les solutions analytiques du transport réactif (2.62) et (4.18) ce qui accélère de façon significative le processus de résolution. La contrepartie de cette hypothèse est que le régime transitoire n'est pas capté dans sa globalité. Toutefois, comme les canaux constituant le réseau ont un diamètre faible devant leur longueur, le temps d'établissement du profil transversal du déséquilibre chimique dans ces canaux peut raisonnablement être négligé devant celui du profil longitudinal.

### 6.1.1 Discrétisation de la géométrie

Afin d'appliquer une approche de résolution basée sur les volumes finis, nous sommes contraints de discrétiser finement la géométrie des éléments utilisés pour représenter le milieu poreux. En effet, en l'absence d'un régime asymptotique global établi, l'équation (4.4) régissant le transport réactif dans chaque canal ne peut être résolue analytiquement (la dérivée temporelle ne peut être évaluée simplement). Dès lors, pour résoudre le profil longitudinal du déséquilibre chimique dans les canaux, ces éléments sont segmentés suivant leurs longueurs. Nous choisissons de découper chaque canal en tranches égales ( $N_{tranches}$ ) comme représenté sur la Figure 6.1.

A contrario, les pores ne sont pas discrétisés, l'établissement du déséquilibre chimique y est supposé instantané. Nous rappelons que, dans le modèle de résolution réseau de pores, le déséquilibre chimique dans les pores est soit constant lorsque le pore est considéré comme un mélangeur parfait, soit gouverné par un profil diffusif. Lors de la résolution temporelle du transport, si le pore est considéré comme un mélangeur parfait, l'hypothèse de l'établissement instantané du profil de déséquilibre est légitime. En revanche, ceci n'est pas vraiment le cas lorsque le profil employé est diffusif. Ce dernier point est donc à reconsidérer et à améliorer. Pour l'instant, l'approche temporelle ne considère que le cas où les pores sont supposés être des mélangeurs parfaits.

Afin de reproduire les exemples traités lors de la résolution en régime asymptotique, le profil diffusif de certains pores est imposé manuellement lors de la résolution temporelle. En effet, il est difficile de distinguer si un pore peut être considéré comme un mélangeur parfait ou est dominé

par la diffusion comme cela a été fait pour la résolution asymptotique. Les pores dominés par la diffusion sont sélectionnés ici à partir de la résolution asymptotique.

Cette démarche peut être généralisée afin d'améliorer la résolution temporelle du transport réactif. Avant tout calcul temporel, les pores dans lesquels le profil du déséquilibre chimique devrait être diffusif peuvent être déterminés lors d'un premier calcul en régime asymptotique. Puis, nous procédons à la résolution temporelle en supposant les profils diffusifs établis dans ces pores.

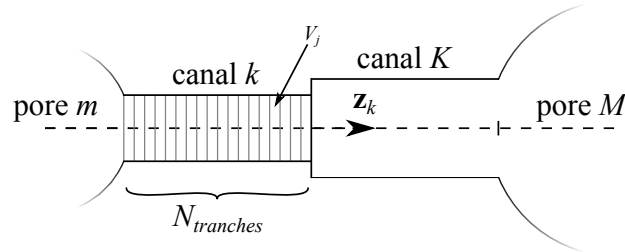


FIGURE 6.1 – Représentation générale d'une connexion entre deux pores (d'indice  $m$  et  $M$ ) par deux demi-canaux avec une discrétisation des canaux en tranches égales.

### 6.1.2 Discrétisation des équations

Le profil transversal du déséquilibre chimique dans chaque élément du réseau de pores est supposé établi. Dès lors, le déséquilibre chimique vérifie l'équation (4.4). Après intégration de cette expression sur un volume de discrétisation  $V_j$ , l'application du théorème de Green-Ortrogradski nous permet d'écrire l'équation de transport sous la forme

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_j^t + \gamma^* C_j^t = -\frac{1}{V_j} \int_{\partial V_j} \left( C_j^t v^* - D^* \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_j^t \right) \cdot \mathbf{n} d^2 \mathbf{s} \quad (6.1)$$

où  $C_j^t$  représente le déséquilibre moyen sur le volume  $V_j$  au temps  $t$  et  $\delta V_j$  la surface entourant le volume  $V_j$ . Les pores du réseau n'étant pas discrétisés,  $V_j$  correspond, pour ce type d'élément, au volume du pore dans son intégralité et les flux intervenant dans l'intégrale sont déduits des canaux qui lui sont connectés alors que le coefficient macroscopique relatif à la réaction est celui du pore. Le canal, quant à lui, est discrétisé finement ;  $V_j$  correspond donc à une fraction du volume du canal et les coefficients macroscopiques  $\gamma^*$ ,  $v^*$  et  $D^*$  sont ceux du canal. Dans l'expression (6.1), nous observons la présence de deux opérateurs différentiels du premier ordre ( $\partial/\partial t$  et  $\partial/\partial z$ ). Nous employons alors l'approche des différences finies pour évaluer ces quantités en chaque point du réseau discrétisé.

Nous choisissons d'exprimer l'opérateur  $\nabla$  grâce à une dérivée *centrée*. Sur un maillage unidimensionnel, nous avons

$$\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_z = \frac{f(z + \Delta z/2) - f(z - \Delta z/2)}{\Delta z} + O(\Delta z^2) \quad (6.2)$$

De même, la dérivée temporelle est discrétisée au moyen d'une dérivée *avance* seulement à



l'ordre 1 en  $\Delta t$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_t = \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (6.3)$$

Par ce moyen, nous pouvons déduire directement le champ de concentration au temps  $t + \Delta t$  en fonction de celui au temps  $t$ . Le schéma numérique ainsi établi est explicite en temps. Pour résoudre des équations paraboliques (de type convection-diffusion), un schéma semi-implicite est plébiscité.

Un schéma explicite est principalement utilisé pour résoudre des problèmes purement advectionnels mais reste parfaitement opérationnel pour résoudre tout type de problème au dérivées partielles. Pour des raisons de rapidité d'implémentation, un schéma explicite est choisi. Dès lors, une grande attention doit être apportée au choix du pas de temps afin de garantir la bonne représentativité des résultats obtenus. L'analyse de stabilité introduite par von Neumann permet de déterminer les conditions que doit satisfaire le pas de temps (le détail de la démarche est proposé dans l'Annexe B)

$$\Delta t \leq \min \left( \frac{1}{\gamma^*}, \frac{\Delta z}{v^*}, \frac{\Delta z^2}{2D^*} \right) \quad (6.4)$$

L'impact de cette contrainte sur le pas de temps est développé dans la Section 6.2.

### 6.1.3 Discrétisation des canaux

Chaque canal est subdivisé en tranches. Les notations permettant de décrire une tranche sont présentées sur la Figure 6.2. En utilisant ces notations, la discrétisation de l'équation (6.1) sur la tranche  $l$  du canal d'indice  $mk$  s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{C_{mk}^{t+\Delta t}(z_l) - C_{mk}^t(z_l)}{\Delta t} + \gamma^* C_{mk}^t(z_l) = & - \frac{1}{V_{mk}} \int_{S_{mk}^-} (\mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \nabla \bar{c}') \cdot \mathbf{n}^- d^2 \mathbf{s} \\ & - \frac{1}{V_{mk}} \int_{S_{mk}^+} (\mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \nabla \bar{c}') \cdot \mathbf{n}^+ d^2 \mathbf{s} \end{aligned}$$

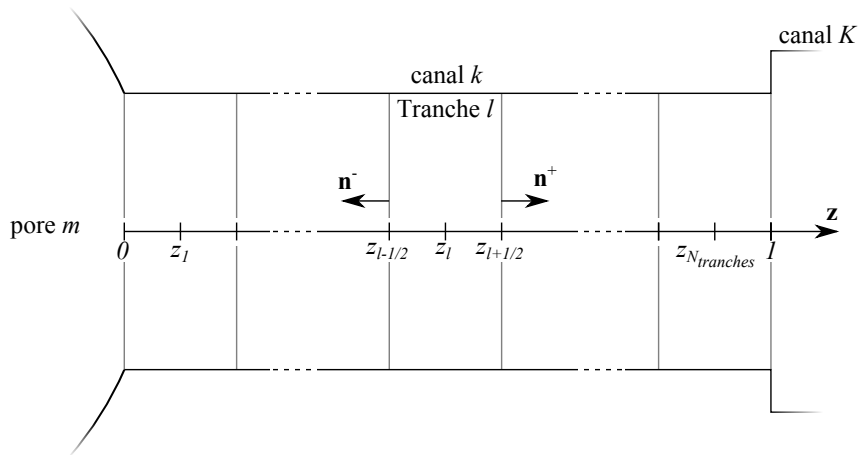


FIGURE 6.2 – Représentation schématique d'une tranche d'un canal et des notations associées.

Les flux convecto-diffusifs étant évalués aux interfaces entre les tranches, nous définissons les variables intermédiaires  $C_{mk}^t(z_{l\pm 1/2})$  aux frontières de la tranche  $l$ ; ces variables seront explicitées par la suite. En appliquant une discrétisation décentrée du flux diffusif (et donc de

l'opérateur  $\partial/\partial z$ ), l'expression du bilan peut s'écrire

$$\begin{aligned} \frac{C_{mk}^{t+\Delta t}(z_l) - C_{mk}^t(z_l)}{\Delta t} = & - \frac{S_{mk}}{V_{mkl}} \left[ v_{mk}^* C_{mk}^t(z_{l-1/2}) - \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} (C_{mk}^t(z_l) - C_{mk}^t(z_{l-1/2})) \right] \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}^- \\ & + \frac{S_{mk}}{V_{mkl}} \left[ v_{mk}^* C_{mk}^t(z_{l+1/2}) - \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} (C_{mk}^t(z_{l+1/2}) - C_{mk}^t(z_l)) \right] \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}^+ \\ & - \gamma_{mk}^* C_{mk}^t(z_l) \end{aligned}$$

En réorganisant les termes, on obtient la forme

$$\begin{aligned} \frac{C_{mk}^{t+\Delta t}(z_l) - C_{mk}^t(z_l)}{\Delta t} = & - \left[ \gamma_{mk}^* + \frac{4S_{mk}D_{mk}^*}{\Delta z V_{mkl}} \right] C_{mk}^t(z_l) \\ & + \frac{S_{mk}}{V_{mkl}} \left[ \mathbf{v}_{mk}^* + \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} \right] C_{mk}^t(z_{l-1/2}) \\ & - \frac{S_{mk}}{V_{mkl}} \left[ \mathbf{v}_{mk}^* - \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} \right] C_{mk}^t(z_{l+1/2}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

L'expression des déséquilibres chimiques aux interfaces entre les tranches d'un canal, notés  $C_{mk}^t(z_{l\pm 1/2})$ , restent encore à déterminer. Or, celles-ci dépendent de la nature du volume voisin de la tranche à l'interface considérée. Il nous faut donc distinguer trois cas suivant la position de la tranche  $l$  dans le canal  $mk$ .

**Interface tranche/tranche** ( $l \in \llbracket 2, N_{tranches} - 1 \rrbracket$ ) : Par continuité du flux à la surface, nous pouvons écrire le déséquilibre moyen à l'interface comme la moyenne des déséquilibres de chaque tranche voisine.

$$C_{mk}^t(z_{l+1/2}) = \frac{1}{2} (C_{mk}^t(z_l) + C_{mk}^t(z_{l+1})) \quad (6.6)$$

Dans ce cas, la discrétisation de la dérivée spatiale  $\partial c'/\partial z'$ , intervenant dans le terme de dispersion est cohérente avec l'équation (6.2) (dérivée centrée) puisque toutes les cellules de cette discrétisation ont la même longueur.

**Interface pore/tranche** ( $l = 1$ ) : Dans ce cas, le déséquilibre chimique en  $z_{l-1/2} = 0$  vaut  $\xi_m C_m^t$  par continuité du déséquilibre aux interfaces entre les éléments. Tout comme le modèle défini dans les Chapitres 3 et 4, le déséquilibre chimique à l'interface entre pore et canal dépend du profil utilisé pour modéliser la répartition du soluté dans le pore. Suivant le sens des flux, le soluté suit une répartition purement diffusive ou bien une répartition uniforme (pore agissant comme un mélangeur parfait).

**Interface entre deux demi-canaux** ( $l = N_{tranches}$ ) : Pour ce dernier cas, la surface en  $z_{l+1/2} = L_{mk}$  est en contact avec le demi-canal voisin (d'indice  $MK$ ). Or, L'approche PNM autorise un changement de géométrie entre deux demi-canaux (Figure 6.1). Dès lors, il nous faut calculer la concentration à l'interface entre ces deux demi-canaux en appliquant la conservation

du flux et du déséquilibre.

$$C_{mk}^t(z_{l+1/2}) = C_{MK}^t(z_{l+1/2}) \quad (6.7a)$$

$$\int_{S_{mk}} (\mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \cdot \nabla \bar{c}') \cdot \mathbf{n} dS = - \int_{S_{MK}} (\mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \cdot \nabla \bar{c}') \cdot \mathbf{n} dS \quad (6.7b)$$

En reprenant les notations définies précédemment, on obtient

$$\begin{aligned} S_{mk} \left[ v_{mk}^* P e C_{mk}^t(z_{l+1/2}) - \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} (C_{mk}^t(z_{l+1/2}) - C_{mk}^t(z_l)) \right] = \\ - S_{MK} \left[ v_{MK}^* C_{MK}^t(z_{l+1/2}) - \frac{2D_{MK}^*}{\Delta z} (C_{MK}^t(z_{l+1/2}) - C_{MK}^t(z_l)) \right] \end{aligned} \quad (6.8)$$

Nous définissons alors les groupements  $\chi_{mk}$  et  $\phi_{mk}$  afin d'alléger les formulations précédentes

$$C_{mk}^t(z_{l+1/2}) = \chi_{mk} C_{mk}^t(z_l) + \chi_{MK} C_{MK}^t(z_l) \quad (6.9a)$$

$$\text{avec} \quad \chi_{mk} = - \frac{2D_{mk}^* S_{mk}}{\Delta z (S_{mk} \phi_{mk} + S_{MK} \phi_{MK})} \quad (6.9b)$$

$$\text{et} \quad \phi_{mk} = L \left( v_{mk}^* - \frac{2D_{mk}^* S_{mk}}{\Delta z} \right) \quad (6.9c)$$

Remarque : Si les deux demi-canaux ont la même section, les coefficients macroscopiques régissant le transport réactif dans ces deux demi-canaux sont strictement identiques mis à part le signe de  $v^*$ . En effet, suite au choix de la convention de signe des vecteurs, introduit par la Figure 6.1, on a  $\mathbf{v}_{mk}^* = -\mathbf{v}_{MK}^*$ . Ainsi, les groupements  $\chi_{mk}$  et  $\chi_{MK}$  se simplifient pour ne valoir que 1/2. L'expression (6.9) est alors équivalente au cas général (6.6).

#### 6.1.4 Bilan de matière dans les pores

Afin de faire le lien entre les déséquilibres chimiques de chaque canal, nous effectuons un bilan de matière dans les pores du réseau. Comme les pores ne sont pas discrétisés, nous les considérons comme des cellules sur lesquelles nous effectuons ce bilan de matière. L'équation (6.1) s'écrit pour le pore  $m$  sous la forme

$$\left. \frac{\partial C_m^t}{\partial t} \right|_t + \gamma^* C_m^t = - \frac{1}{V_m} \int_{\partial V_m} (\mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \cdot \nabla \bar{c}') \cdot \mathbf{n} d^2\mathbf{s} \quad (6.10)$$

où  $\mathbf{n}$  est la normale sortante de la surface délimitant le pore  $m$ . Une fois discrétisée en temps, cette équation devient

$$\frac{C_m^{t+\Delta t} - C_m^t}{\Delta t} + \gamma^* C_m^t = - \frac{1}{V_m} \sum_k \int_{S_{mk}} \left( \mathbf{v}^* \bar{c}' - \mathbf{D}^* \cdot \mathbf{z}_k \left. \frac{\partial \bar{c}'}{\partial z} \right|_{z=0} \right) \cdot \mathbf{n} dS \quad (6.11)$$

Nous reprenons alors le formalisme introduit dans le Chapitre 4 afin de lier le déséquilibre moyen dans un pore du réseau avec celui à l'interface entre un pore et ses canaux. Ainsi, quel que soit le profil de répartition du soluté utilisé dans le pore  $m$ , le déséquilibre chimique à l'interface

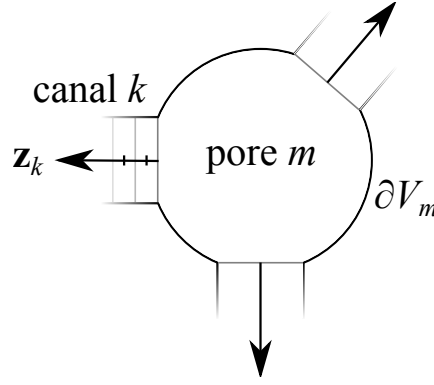


FIGURE 6.3 – Représentation d'un pore et des notations associées à cet élément

pore/canal s'écrit  $C_m^t \xi_m$ . Les flux intervenant dans l'intégrale présente dans l'équation (6.10) sont exprimés à partir des propriétés macroscopiques de chaque canal. Ainsi, le flux convectif du soluté à l'interface avec le canal  $k$  est évalué grâce à la vitesse effective  $v_{mk}^*$ . De plus, par continuité du déséquilibre chimique à l'interface, nous sommes en mesure d'écrire le flux convectif de soluté sous la forme

$$\int_{S_{mk}} (\mathbf{v}^* \bar{c}') \cdot \mathbf{n} d^2 \mathbf{s} = \mathbf{v}_{mk}^* S_{mk} C_m^t \xi_m \quad (6.12)$$

De même, le terme dispersif du flux est exprimé en utilisant le coefficient de dispersion propre au canal  $D_{mk}^*$ . Une fois discrétisé sur le maillage défini par la Figure 6.2, ce flux s'écrit

$$\begin{aligned} D_{mk}^* \frac{\partial \bar{c}'}{\partial z} \Big|_{z=0} &= D_{mk}^* \frac{\bar{c}'(z_1) - \bar{c}'(0)}{z_1} + o(\Delta z) \\ &= D_{mk}^* \frac{2}{\Delta z} (C_{mk}^t(z_1) - \xi_m C_m^t) \end{aligned} \quad (6.13)$$

En effet, comme  $z_1$  représente le centre de la première tranche du canal  $k$ , sa position sur l'axe  $\mathbf{z}_k$  vaut  $\Delta z/2$ .

En regroupant les termes, le bilan de masse dans chaque pore  $m$  du réseau s'exprime alors

$$\frac{C_m^{t+\Delta t} - C_m^t}{\Delta t} + \gamma^* C_m^t = -\frac{1}{V_m} \sum_k S_{mk} \left( \left( v_{mk}^* + \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} \right) \xi_m C_m^t - \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} C_{mk}^t(z_1) \right) \mathbf{z}_k \cdot \mathbf{n}_k \quad (6.14)$$

### 6.1.5 Résumé de la mise en équation du problème

De façon générale, le schéma numérique utilisé peut être résumé par deux relations. La première est spécifique aux pores du réseau

$$\frac{C_m^{t+\Delta t} - C_m^t}{\Delta t} + \gamma^* C_m^t = -\frac{1}{V_m} \sum_k S_{mk} \left( v_{mk}^* \xi_m C_m^t - \frac{2D_{mk}^*}{\Delta z} (C_{mk}^t(z_1) - \xi_m C_m^t) \right) \mathbf{z}_k \cdot \mathbf{n}_k \quad (6.15)$$

En reprenant toutes les équations (6.5-6.9), nous pouvons établir une relation générale du bilan de matière au sein d'une tranche du canal d'indice  $mk$  dont la forme dépend de la valeur

de  $l$

$$\begin{aligned}
\frac{C_{mk}^{t+\Delta t}(z_l) - C_{mk}^t(z_l)}{\Delta t'} = & - \left[ \gamma_{mk}^* + \frac{4S_{mk}D'_{mk}}{\Delta z V_{mkl}} \right] C_{mk}^t(z_l) \\
& + \begin{cases} \frac{S_{mk}}{V_{mkl}} \left[ \varphi_{mk} + \frac{4D'_{mk}}{\Delta z} \right] \xi_m C_m^t & \text{si } l = 1 \\ \frac{S_{mk}}{2V_{mkl}} \left[ \varphi_{mk} + \frac{4D'_{mk}}{\Delta z} \right] (C_{mk}^t(z_{l-1}) + C_{mk}^t(z_l)) & \text{si } l \neq 1 \end{cases} \\
& - \begin{cases} \frac{S_{mk}}{V_{mkl}} \varphi_{mk} (\chi_{mk} C_{mk}^t(z_l) + \chi_{MK} C_{MK}^t(z_l)) & \text{si } l = N_{tranches} \\ \frac{S_{mk}}{V_{mkl}} \varphi_{mk} (C_{mk}^t(z_l) + C_{mk}^t(z_{l+1})) & \text{si } l \neq N_{tranches} \end{cases}
\end{aligned} \tag{6.16}$$

## 6.2 Optimisation du temps de calcul

Afin de vérifier les conditions de stabilité du schéma numérique (6.4), il nous faut choisir un pas de temps (noté  $\delta t$ ) adapté aux temps caractéristiques de convection, de diffusion et de réaction. Après adimensionnement par le temps caractéristique de la diffusion moléculaire ( $t_{\text{diff}} = L^2/D$ ), les relations (6.4a-c) s'écrivent

$$t'_{\text{react}} = \frac{1}{\gamma'_{mk} \sigma_{mk} L Pe Da} \begin{cases} \sim 1/Pe Da & \text{si } Pe Da \ll 1 \\ \approx 5,7831 & \text{si } Pe Da \gg 1 \text{ dans un canal} \\ \approx \pi^2 & \text{si } Pe Da \gg 1 \text{ dans un pore} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
t'_{\text{conv}} &= \frac{\Delta z \bar{v}}{L v'_{mk} v_{mk} Pe} \sim 1/Pe \\
t'_{\text{disp}} &= \frac{(\Delta z)^2}{2L^2 D'_{mk}} \sim 1/(1 + Pe^2)
\end{aligned}$$

$$\delta t' = \min(t'_{\text{react}}, t'_{\text{conv}}, t'_{\text{disp}}) \tag{6.17}$$

Toutefois, notre but est de comparer les résultats de ce modèle avec ceux déjà obtenus en régime asymptotique. Nous devons donc considérer un certain temps d'observation ( $t_{\text{obs}}$ ) nécessaire à l'établissement du régime asymptotique. Nous supposons que ce temps est nécessairement plus élevé que l'établissement du régime asymptotique de chaque élément pris indépendamment.

$$t'_{\text{obs}} > \max(t'_{\text{react}}) \tag{6.18}$$

Si l'on compare les temps de convection et de réaction, on remarque que le premier varie en  $1/Pe$  alors que le second varie en  $1/Pe Da$ . Ainsi, en choisissant un  $Pe$  fort ( $\delta t'$  faible) et un  $Pe Da$  faible ( $t_{\text{obs}}$  fort), nous pouvons nous retrouver dans une situation nécessitant un très grand nombre d'itérations. Par exemple, appliqué à  $PN\#2$  (voir Chapitre 5), un nombre d'itérations supérieur à  $2^{32}$  (limite numérique d'un entier) a pu être observé pour  $Pe Da = 1$  et  $Pe = 10^4$ . Le dépassement de capacité de ce compteur n'altère pas le bon déroulement du programme. Toutefois une limitation du nombre d'itérations aurait un impact non négligeable sur le temps

de calcul qui, dans ce cas s'est avéré supérieur à 60 heures.

Afin de simplifier la représentation des calculs, nous proposons de représenter notre problème itératif sous forme matricielle. Nous définissons alors  $\mathbf{C}^t$  comme le vecteur représentant le champ de déséquilibre chimique observé au temps  $t$  en chaque point constituant la discrétisation du milieu poreux

$$\frac{\mathbf{C}^{t'+\delta t'} - \mathbf{C}^{t'}}{\delta t'} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}^{t'} \quad (6.19)$$

Nous pouvons mettre en place une suite matricielle afin d'augmenter artificiellement le pas de temps tout en conservant la même discrétisation temporelle

$$\mathbf{C}^{t'+n\delta t'} = (\mathbf{I} + \delta t' \mathbf{M})^n \cdot \mathbf{C}^{t'} \quad (6.20)$$

En posant  $\Delta t' = n\delta t'$ , il nous est possible de définir une nouvelle matrice notée  $\mathcal{A}_n$  telle que

$$\mathbf{C}^{t'+\Delta t'} = (\mathbf{I} + \Delta t' \mathcal{A}_n) \cdot \mathbf{C}^{t'} \quad (6.21)$$

Seul le cas  $n = 2$  sera utilisé car multiplier par deux le pas de temps représente la meilleure solution en terme de gain de temps de calcul. En effet, comme cette méthode est directement applicable au nouveau pas de temps (noté ici  $\Delta t'$ ), en reproduisant l'opération, nous pouvons prétendre à une augmentation du pas de temps en puissance de 2 par rapport au nombre d'itérations, avec

$$\mathcal{A}_2 = \mathbf{M} + \frac{\delta t'}{2} \mathbf{M}^2 \quad (6.22)$$

Toutefois, élever une matrice au carré présente aussi un coût non négligeable en temps de calcul. En effet, le produit matriciel est un processus en  $\mathcal{N}^3$ , c'est à dire que le temps de calcul est proportionnel au cube de la plus grande dimension de la matrice. En revanche, évaluer le bilan de flux au sein de chaque élément du réseau est un processus en  $\mathcal{N}$ . Le gain de temps de calcul dû à l'augmentation du pas de temps varie de façon exponentielle par rapport au nombre d'itérations. Il est donc évident que cette méthode par produit matriciel sera plus efficace en terme de temps de calcul à partir d'un certain nombre d'itérations quelle que soit la taille de la matrice. Cependant, ce nombre d'itérations risque de ne jamais être atteint pour les réseaux de grande taille.

Remarque : Cette méthode semble très attractive. Toutefois, la condition primordiale à son application réside dans le caractère constant de la matrice  $\mathbf{M}$ . Or, dans le cas de modifications de la structure du milieu poreux, les composantes de cette matrice sont susceptibles de varier. Il semble donc très compliqué et peu rentable numériquement de généraliser cette méthode dans le cas d'une variation de la structure induite par la réaction.

### 6.3 Applications à un réseau synthétique (*PN#2*)

Nous proposons d'appliquer cette approche de résolution temporelle au réseau *PN#2* étudié au Chapitre 5. Pour rappel, ce réseau est composé de 6 pores sphériques organisés sur un maillage

carré illustré par la Figure 6.4.

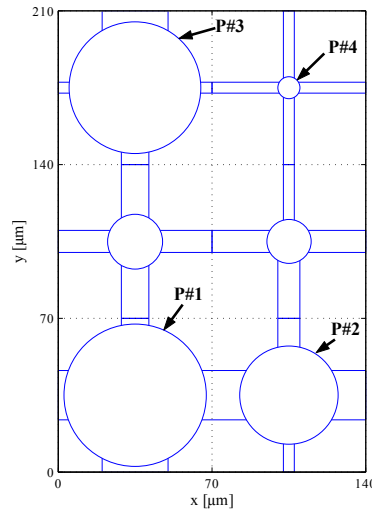


FIGURE 6.4 – Géométrie du réseau  $PN\#2$ .

De façon générale, chaque calcul de résolution temporelle du transport réactif s'effectue en supposant une répartition uniforme du déséquilibre chimique dans l'ensemble du réseau à l'état initial. Après normalisation ce déséquilibre vaut identiquement 1 en tout point du réseau. Le transport réactif est résolu de façon explicite en temps en ne considérant aucune modification de la géométrie du réseau jusqu'à ce qu'un régime asymptotique soit atteint.

Les résultats obtenus par cette approche sont présentés en trois étapes. Dans un premier temps, nous suivons l'évolution de la vitesse de réaction à l'échelle du réseau en fonction du temps. Nous pouvons dès lors évaluer le temps d'établissement du régime asymptotique. Ce temps est comparé avec  $\tau_{asy}$  calculé à partir des valeurs propres du système, introduites lors de la détermination des coefficients macroscopiques (Section 2.4.1).

Dans un second temps, l'évolution temporelle du déséquilibre chimique moyen dans chaque pore et chaque tranche de canal est détaillée pour trois régimes d'écoulement ( $Pe = 0,1$ ,  $Pe = 10$  et  $Pe = 1000$ ). Ces trois  $Pe$  sont choisis de façon à retranscrire les trois régimes réactionnels mis en évidence lors de la comparaison de l'approche PNM avec l'approche PSM (Chapitre 5).

Enfin, les résultats issus de cette résolution temporelle sont comparés à ceux préalablement obtenus grâce à la résolution en régime asymptotique dans les mêmes conditions de réaction et d'écoulement. Nous pouvons ainsi vérifier la cohérence de la résolution du transport réactif de façon temporelle.

### 6.3.1 Évolution temporelle de la vitesse de réaction instantanée $\Upsilon(t')$

Afin de déterminer l'évolution du déséquilibre chimique au cours du temps, nous utilisons un processus itératif. Ainsi, à chaque itération, nous sommes en mesure de calculer la quantité de déséquilibre perdu et, par conséquent, la vitesse instantanée de retour à l'équilibre de la réaction chimique. Nous prolongeons au régime transitoire la définition de  $\Upsilon$ , introduite dans le chapitre 4 comme étant la vitesse globale de la réaction à l'échelle du réseau en régime asymptotique. Ainsi

$\Upsilon(t)$  peut s'écrire sous la forme

$$\Upsilon'(t') = \frac{1}{\Delta t'} \left( 1 - \frac{\langle \mathbf{C}^{t'+\Delta t'} \rangle}{\langle \mathbf{C}^{t'} \rangle} \right) \xrightarrow{t' \rightarrow +\infty} \Upsilon' = \bar{\gamma}' \quad (6.23)$$

Ici,  $\Upsilon'$  représente, comme dans le Chapitre 4, la vitesse de réaction à l'échelle du réseau, normalisée par la cinétique d'une réaction homogène et isotrope. La convergence de ce paramètre vers une valeur stationnaire correspond à l'établissement du régime asymptotique étudié dans le Chapitre 4.

La Figure 6.5a présente l'évolution temporelle de la vitesse globale de réaction du réseau *PN#2* au cours du temps pour trois différents  $Pe$ . Conformément à ce qui est attendu, le régime asymptotique est bien atteint quel que soit le régime réactionnel dominant le transport réactif aux temps longs. De plus, à partir du profil de convergence de  $\Upsilon'(t')$ , nous sommes en mesure d'évaluer le temps d'établissement de ce régime asymptotique en l'absence de modification de la géométrie. En effet, grâce à la Figure 6.5b représentant la dérivée temporelle de la vitesse globale de réaction, les temps d'établissement  $t'_{\text{asy}}$  sont calculés pour une variation temporelle inférieure à  $10^{-6}$  :  $t_{\text{asy}}(Pe = 10) \approx 110t_{\text{diff}}$ ,  $t_{\text{asy}}(Pe = 0,1) \approx 90t_{\text{diff}}$  et  $t_{\text{asy}}(Pe = 10^3) \approx 8t_{\text{diff}}$ . Dans notre cas, le temps caractéristique de la diffusion  $t_{\text{diff}}$  vaut approximativement 75 ms. Ainsi, l'établissement du régime asymptotique s'effectue en une dizaine de secondes au sein du réseau *PN#2*.

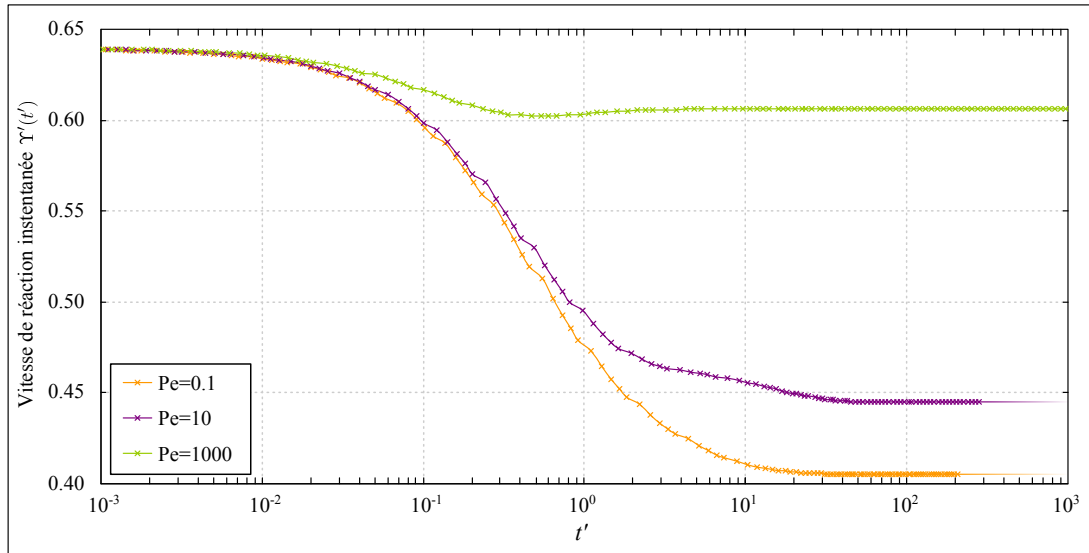
Avec l'augmentation de  $Pe$ , nous remarquons que  $\Upsilon'$  augmente. Ceci va dans le sens d'une accélération de la réaction globale avec l'augmentation du débit grâce à l'amélioration du mélange par convection. En revanche, le temps d'établissement ne varie pas de façon monotone avec  $Pe$ . En effet, nous remarquons que le régime asymptotique est plus long à atteindre dans le régime réactionnel intermédiaire mis en évidence dans le Chapitre 5 ( $Pe = 10$ ) que dans les autres régimes réactionnels. Cette constatation va à l'encontre de notre intuition car nous aurions pu penser que plus la réaction est rapide en régime asymptotique ( $\bar{\gamma}'$  élevé), plus ce régime est rapide à atteindre. En effet, le temps caractéristique de l'établissement du régime asymptotique  $\tau_{\text{asy}}$  introduit lors de la présentation de la théorie des moments (2.28) est défini à partir des deux premières valeurs propres du systèmes  $\lambda_0$  et  $\lambda_1$

$$\tau_{\text{asy}} = (\lambda_1 - \lambda_0)^{-1} \quad (6.24)$$

La première valeur propre est parfaitement identifiée comme étant la vitesse de réaction macroscopique en régime asymptotique  $\bar{\gamma}^*$  (2.31). La seconde valeur propre  $\lambda_1$  peut être définie par la résolution du transport réactif en régime asymptotique.

Le principe utilisé pour accéder à  $\lambda_1$  est de considérer  $\Upsilon$  non plus comme une inconnue, mais comme une donnée ; le système à résoudre (défini dans la Section 4.4.2) devient alors linéaire. Le but est de vérifier a posteriori la cohérence du choix de  $\Upsilon$  grâce à l'équation (4.41). Ainsi, nous distinguons deux valeurs de  $\Upsilon$  : la vitesse de réaction imposée comme une donnée du système





(a) Vitesse instantanée de la réaction chimique

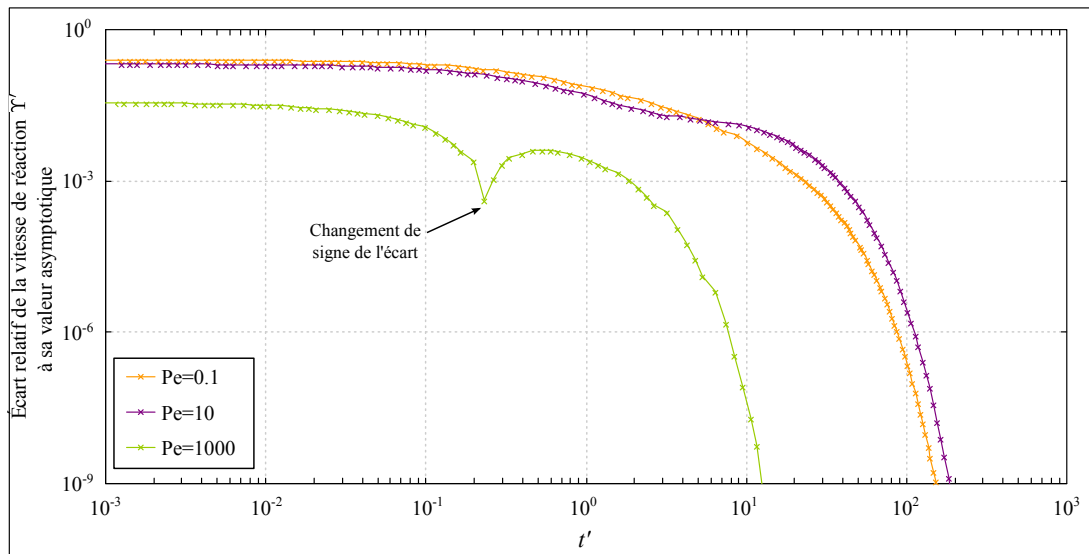
(b) Écart relatif entre  $\Upsilon'(t')$  et sa valeur aux temps longs

FIGURE 6.5 – Évolution temporelle de la vitesse de réaction instantanée  $\Upsilon'(t')$  (a) et son profil de convergence (b), avec  $t'$  adimensionné par le temps caractéristique de la diffusion  $t_{\text{diff}}$ .

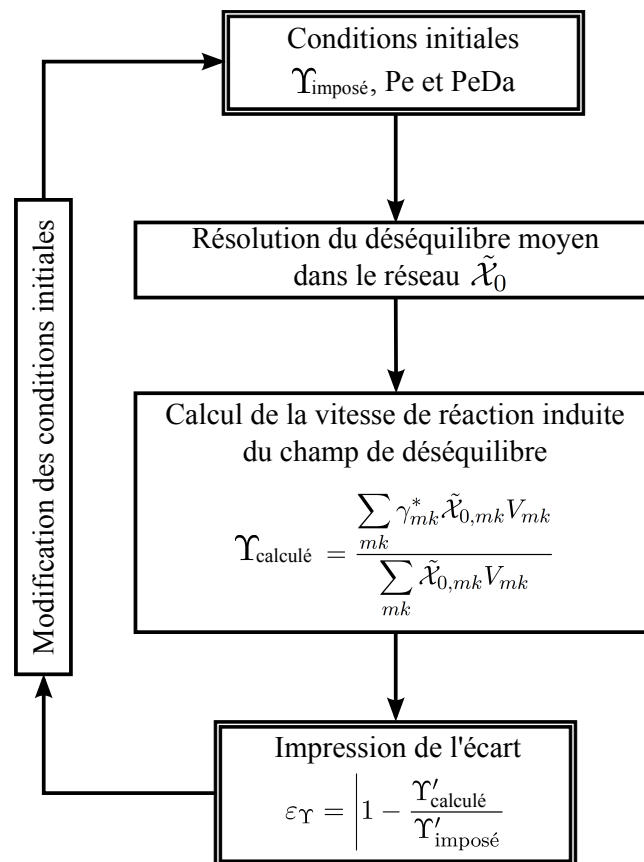


FIGURE 6.6 – Algorithme de détermination des valeurs propres  $\lambda_i$  du problème de transport réactif en milieu poreux.

$\Upsilon_{\text{imposé}}$  et la vitesse de réaction déterminée à partir du champ de déséquilibre chimique  $\Upsilon_{\text{calculé}}$

$$\Upsilon_{\text{calculé}} = \frac{\sum_{mk} \gamma_{mk}^* \tilde{\mathcal{X}}_{0,mk} V_{mk}}{\sum_{mk} \tilde{\mathcal{X}}_{0,mk} V_{mk}} \quad (6.25)$$

Si ces deux valeurs de  $\Upsilon$  sont égales, la vitesse de réaction du système est une valeur propre  $\lambda_i$  du problème de transport réactif. De plus, le champ de déséquilibre chimique associé est alors une fonction propre du problème  $\mathcal{X}_i$ . En effet, les couples  $(\lambda_i, \mathcal{X}_i)$  vérifient toutes les conditions pour être des valeurs propres et fonctions du système. La recherche de ces valeurs propres et fonctions propres peut être résumé par l'algorithme proposé en Figure 6.6.

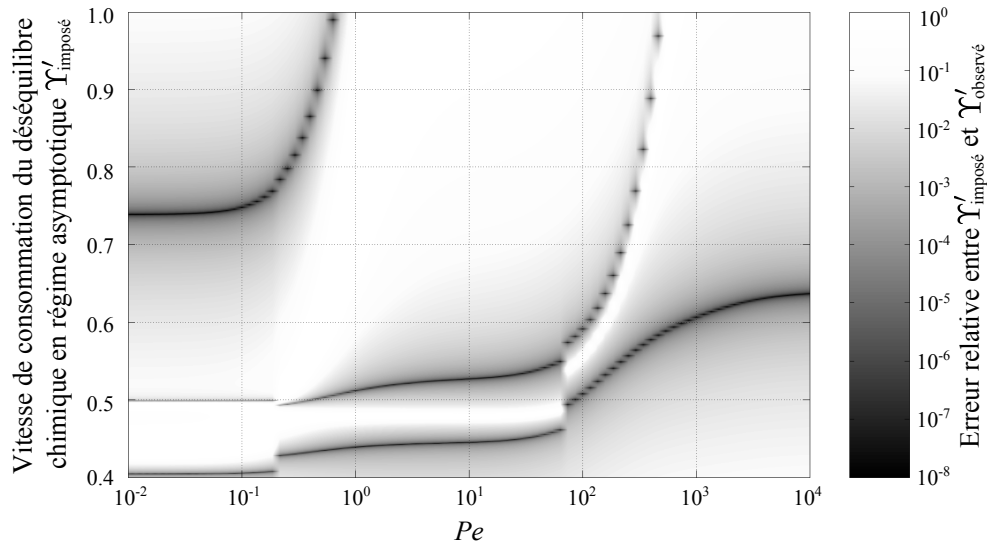
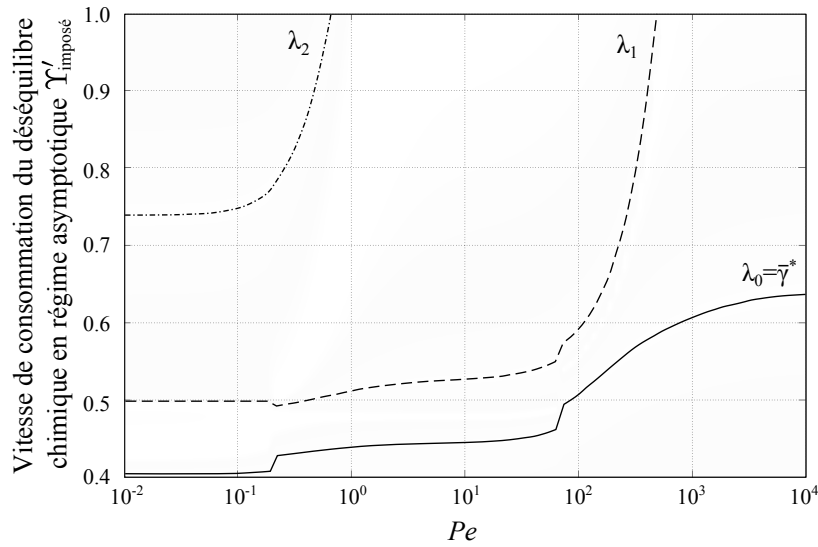
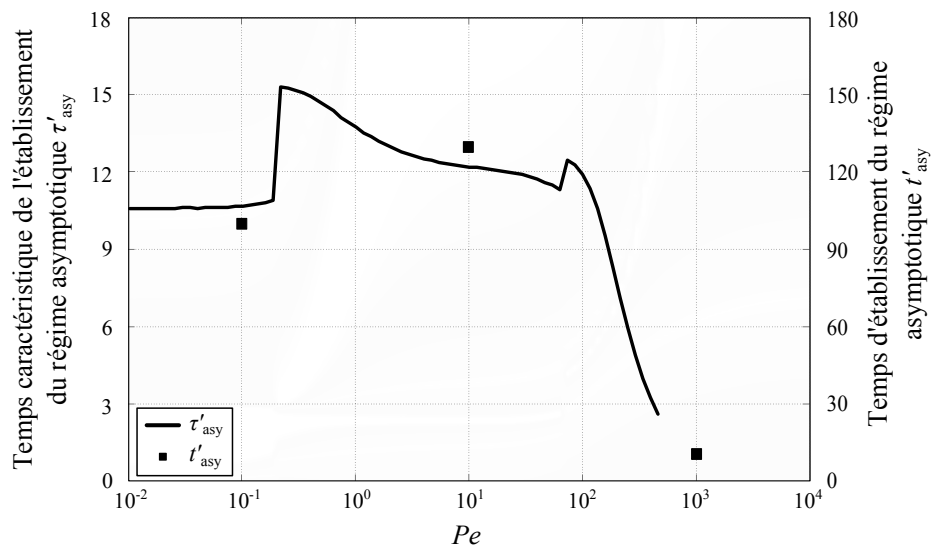
La Figure 6.7a présente l'écart relatif entre les valeurs imposées et observées de  $\Upsilon$ . De par la construction de l'approche de résolution en régime asymptotique, nous ne sommes pas en capacité de résoudre ce problème pour une vitesse de réaction supérieure à une réaction volumique homogène et isotrope ( $\Upsilon' = 1$ ). De plus, comme  $\bar{\gamma}^*$  représente la solution la plus lente en terme de réaction chimique, il n'est pas nécessaire d'examiner les valeurs de  $\Upsilon'$  inférieure à  $\bar{\gamma}'$ .

Sur la Figure 6.7a, nous remarquons qu'à  $Pe$  donné, jusqu'à trois solutions potentielles au problème du transport réactif sont captées. Elles représentent chacune une valeur propre  $\lambda_i$  du système et peuvent être classées dans l'ordre croissant (Figure 6.7b). À partir des valeurs propres  $\lambda_0$  et  $\lambda_1$ , nous pouvons calculer le temps caractéristique de l'établissement du transport réactif  $\tau_{\text{asy}}$  (6.24). La Figure 6.7c permet de comparer ce temps caractéristique au temps d'établissement  $t'_{\text{asy}}$  observé sur la Figure 6.5. Bien que  $\tau'_{\text{asy}}$  ne puisse être évalué pour  $Pe > 500$  à cause des limitations du modèle ( $\lambda_1$  n'est plus capté à partir de  $Pe > 100$ ), nous observons un comportement similaire entre  $t'_{\text{asy}}$  et  $\tau'_{\text{asy}}$ . Ceci découle de la définition de  $\tau_{\text{asy}}$  comme la vitesse de décroissance de l'écart entre  $\Upsilon'$  et sa valeur aux temps longs. Cette décroissance est notée  $\exp \approx \exp(-t'/\tau'_{\text{asy}})$ .

De plus, nous remarquons l'impact de  $\lambda_0$  sur  $\tau_{\text{asy}}$  lors du changement de régime observé à  $Pe \approx 15$ . En effet, comme  $\lambda_1$  reste stable lors de ce changement de régime réactionnel, l'augmentation brusque de  $\lambda_0$  entraîne une augmentation de  $\tau_{\text{asy}}$  (6.24).

### 6.3.2 Évolution du champ de concentration

Les Figures 6.8 à 6.10 permettent de décrire les variations au cours du temps du déséquilibre chimique moyen au sein de chaque tranche de canal et de chaque pore quel que soit le régime réactionnel. Les Figures 6.8 illustrent l'établissement du régime asymptotique pour  $Pe = 0.1$ . On remarque que chaque élément réagit de façon quasi indépendante. Le déséquilibre est d'abord consommé par les éléments les plus petits où la réaction est la plus rapide : les éléments les plus petits autour de P#4 de la Figure 6.8a à la Figure 6.8b ; viennent ensuite les éléments de taille intermédiaire de la Figure 6.8b à la Figure 6.8c. Le retour à l'équilibre dans les éléments du réseau se fait dans l'ordre croissant de leur diamètre. Conformément au formalisme préétabli, le déséquilibre chimique dans le pore P#1 est supposé dominé par la diffusion (information déduite de la résolution asymptotique du transport réactif). Le profil de répartition du soluté

(a) Écart entre  $\Upsilon'_{\text{imposé}}$  et  $\Upsilon'_{\text{calculé}}$  en fonction de  $Pe$  et de  $\Upsilon'_{\text{imposé}}$ (b) Répartition des valeurs propres  $\lambda_i$  du système(c) Comparaison entre le temps caractéristique de l'établissement du transport réactif  $\tau'_{\text{asy}}$  (6.24) et le temps d'établissement observé  $t_{\text{asy}}$  sur la Figure 6.5 pour  $|\Upsilon'(t) - \Upsilon'_{\text{asy}}| < 10^{-6}$ FIGURE 6.7 – Détermination des valeurs propres du problème de transport réactif sur le réseau PN#2 et application de ces valeurs propres à la détermination de  $\tau'_{\text{asy}}$ .

est également supposé établi, ce qui explique la discontinuité entre le déséquilibre moyen dans le pore P#1 et les canaux avoisinant dès les premières itérations en temps (Figures 6.8a). À l'issue de la simulation, le déséquilibre chimique ne subsiste que dans le pore le plus grand, comme observé dans le chapitre 5.

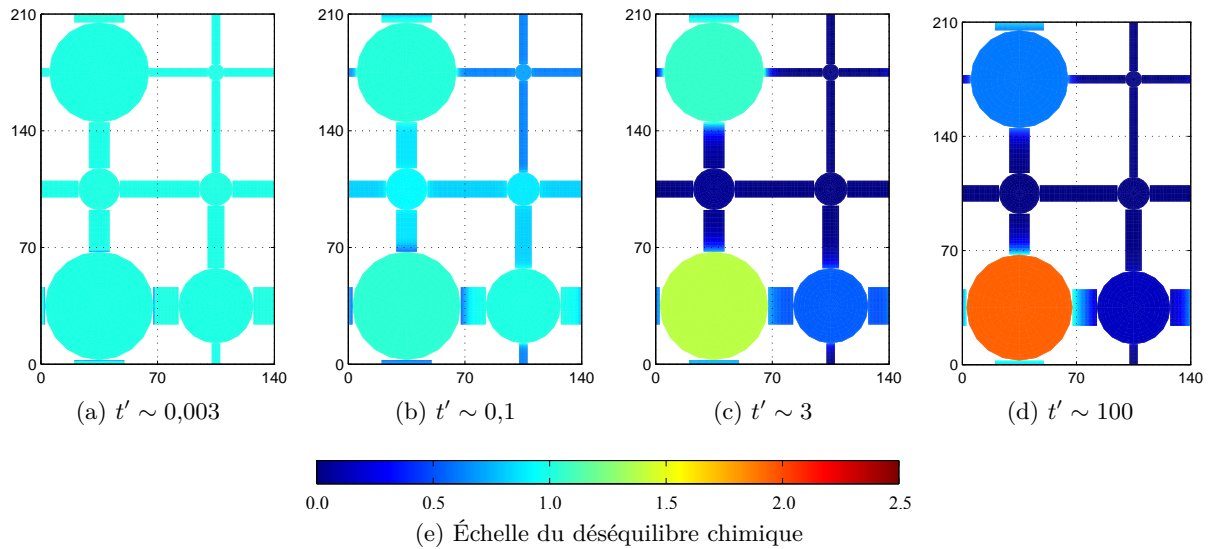


FIGURE 6.8 – Évolution au cours du temps du champ du déséquilibre chimique moyen dans chaque volume du réseau  $PN\#2$  discrétisé,  $PeDa = 1$  et  $Pe = 0,1$ .

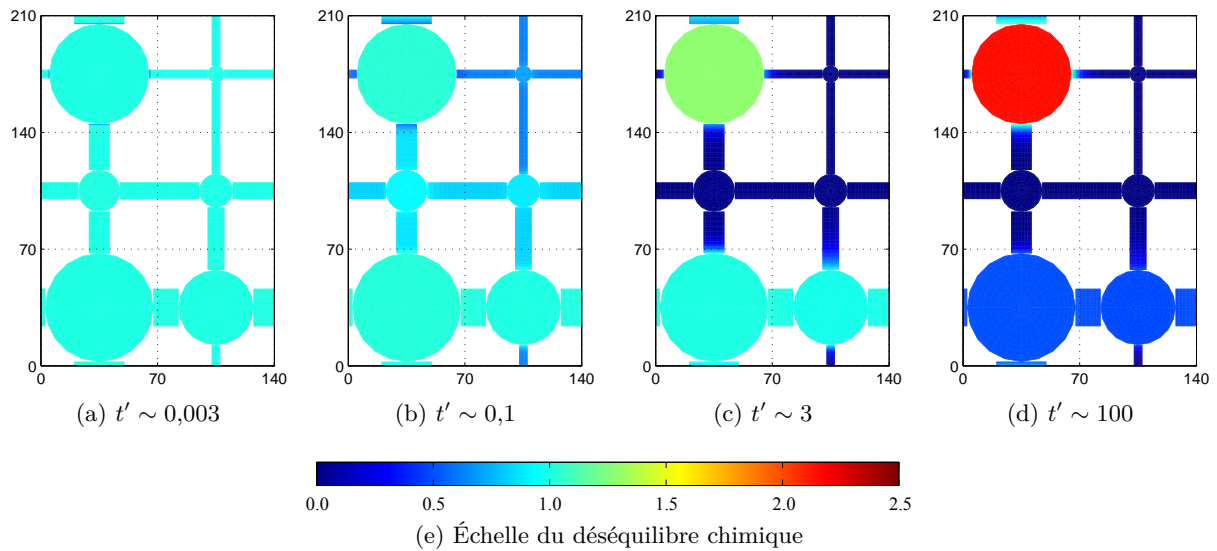


FIGURE 6.9 – Évolution au cours du temps du champ du déséquilibre chimique moyen dans chaque volume du réseau  $PN\#2$  discrétisé,  $PeDa = 1$  et  $Pe = 10$ .

Dans le cas où  $Pe$  vaut 10, situation illustrant l'apparition du régime réactionnel intermédiaire mis en évidence dans le Chapitre 5, l'établissement du régime asymptotique se déroule différemment. En effet, nous remarquons dans la Figure 6.9 que le déséquilibre chimique évolue de la même façon tout le long du chemin d'écoulement préférentiel (composé des pores P#1 et P#2). De plus, la réaction se trouvant accélérée par convection, nous observons un retour à l'équilibre plus rapide dans le chemin d'écoulement préférentiel que dans le pore P#3. Comme les vitesses de réaction du chemin d'écoulement préférentiel et du pore P#3 sont sensiblement

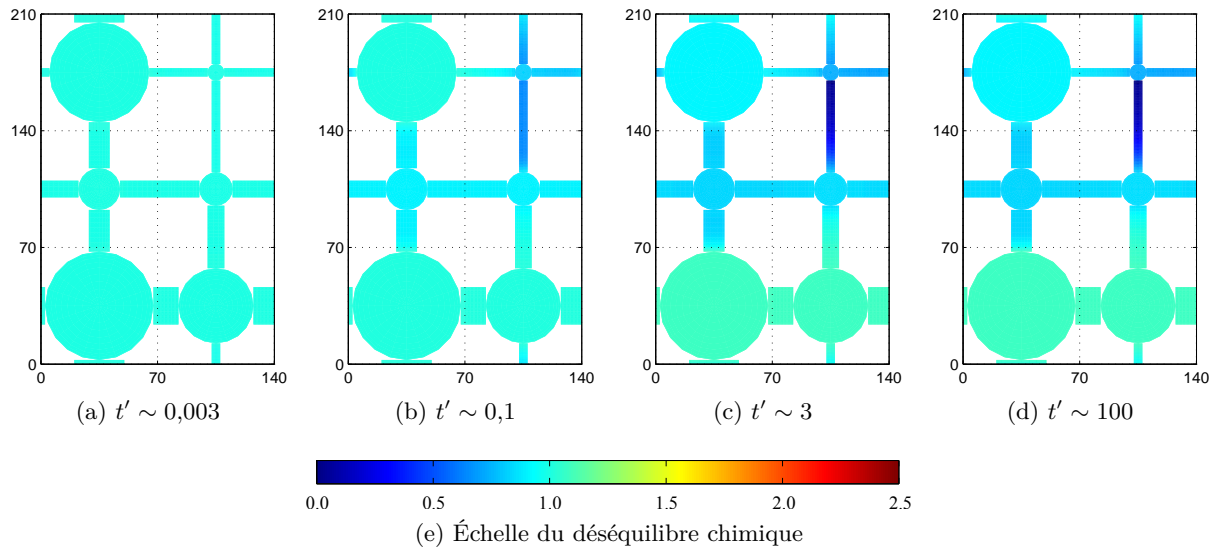


FIGURE 6.10 – Évolution au cours du temps du champ du déséquilibre chimique moyen dans chaque volume du réseau  $PN\#2$  discrétisé,  $PeDa = 1$  et  $Pe = 1000$ .

les mêmes, l'établissement de régime asymptotique est retardé. En effet, il faut plus de temps pour que l'une des deux cinétiques chimiques prenne le dessus sur l'autre, comme en attestent les déséquilibres quasi identiques observés sur la Figure 6.9c.

Enfin, lorsque  $Pe$  est très grand ( $Pe = 100$ ), la convection est suffisante pour homogénéiser les variations du déséquilibre chimique le long de tous les chemins d'écoulement. En effet, nous remarquons dans la Figure 6.10 que le déséquilibre chimique évolue de la même façon le long de chaque chemin d'écoulement. Dans ce cas, la cinétique la plus lente est déterminée par le chemin d'écoulement ayant le diamètre moyen le plus élevé, c'est-à-dire, par le chemin d'écoulement préférentiel (P#1 et P#2).

### 6.3.3 Comparaison aux temps longs

La comparaison des résultats de l'approche temporelle avec ceux de l'approche asymptotique montre un comportement similaire du soluté aux temps longs. En effet, nous constatons sur la Figure 6.11 que les vitesses globales de réaction  $\bar{\gamma}'$  à l'échelle du réseau, obtenues par l'approche temporelle, coïncident parfaitement avec les résultats de la résolution en régime asymptotique. De même, en comparant sur la Figure 6.12 les déséquilibres chimiques moyens au sein de chaque pore d'une méthode de résolution à l'autre, nous observons une répartition identique du soluté pour les trois régimes réactionnels étudiés. Ces résultats n'ont rien d'étonnant car les deux approches de résolution sont basées sur les mêmes équations de transport dans chaque élément du réseau. Toutefois, ces résultats permettent de valider l'exactitude de la généralisation de la résolution du transport réactif à la détermination de l'évolution temporelle du déséquilibre chimique.

## 6.4 Conclusions

Le modèle ainsi développé permet de visualiser l'évolution du déséquilibre chimique au sein d'un réseau de pores durant l'établissement du régime asymptotique. Ce modèle temporel nous

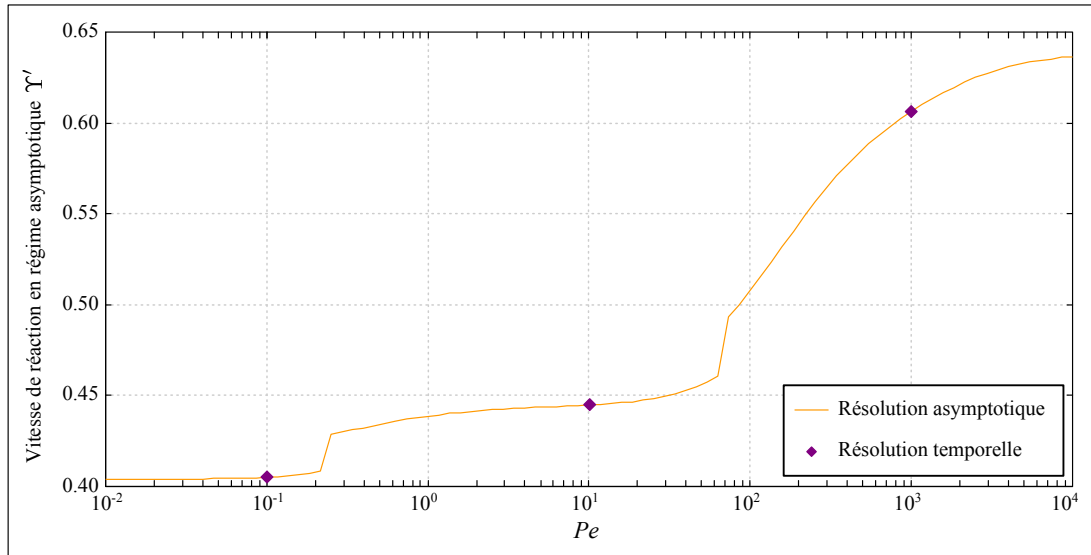


FIGURE 6.11 – Comparaison des valeurs de  $\bar{\gamma}' = \Upsilon'(t \rightarrow \infty)$  entre la méthode de résolution en régime asymptotique et la résolution temporelle.

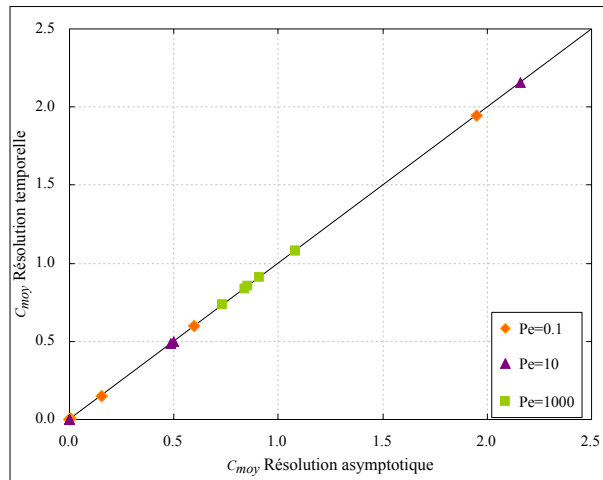


FIGURE 6.12 – Comparaison des déséquilibres moyens  $C_{moy}$  de chaque pore du réseau entre la méthode de résolution en régime asymptotique et la résolution temporelle. La première bissectrice reflète un parfait accord entre les méthodes de résolution en régime asymptotique.

a permis de valider l'existence ainsi que la cohérence de la répartition du déséquilibre chimique en régime asymptotique.

De plus, nous avons pu évaluer le temps nécessaire au système pour atteindre ce régime asymptotique à partir d'une concentration uniforme à l'état initial. Les temps de réponses observés ont été comparés aux temps caractéristiques de l'établissement du régime asymptotique déduit des valeurs propres du système. Les deux approches montrent la même évolution du temps d'établissement de ce régime.

Enfin, la visualisation du régime transitoire nous a permis de mieux comprendre la hiérarchisation des cinétiques réactionnelles de chaque élément en fonction du régime d'écoulement (représenté par  $Pe$ ). Ainsi, l'accélération de la réaction chimique le long du chemin d'écoulement préférentiel a pu être mise en évidence clairement. Cette dernière observation vient confirmer la discussion de l'article présenté dans la Section 5.3 concernant les conditions d'apparition du régime réactionnel intermédiaire (Section 4.3.3 et Figure 18 de l'article).

Le modèle présenté dans ce chapitre représente une première étape vers l'aide à l'interprétation et au dimensionnement des expériences en laboratoire. Plusieurs axes de développement peuvent être proposés afin d'améliorer la prise en compte des phénomènes physiques au cours du temps. En effet, nous n'avons pas pu définir de critère pour statuer sur le profil de répartition dans les pores du réseau (diffusif ou uniforme). De plus, l'évolution du profil diffusif au cours du temps n'a, pour le moment, pas été implémenté dans l'approche temporelle proposée. Les conditions initiales utilisées peuvent également être modifiées pour prendre en compte plusieurs types de conditions expérimentales. Nous avons choisi une concentration uniforme à l'état initial afin de modéliser l'activation d'un acide retard, mais nous aurions pu aussi considérer l'injection d'un fluide réactif dans un échantillon saturé par un fluide inerte.





Quatrième partie

# Applications

*Essentially, all models are wrong, but some are useful.*

George E. P. Box



# Chapitre 7

## Application à l'échelle du réservoir

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Intégration des résultats issus du PNM dans un simulateur de réservoir . . . . .</b>	<b>131</b>
<b>7.2</b>	<b>Principaux résultats . . . . .</b>	<b>133</b>
7.2.1	Caractérisation d'un échantillon à l'échelle de la carotte . . . . .	133
7.2.2	Cas synthétique à l'échelle du réservoir . . . . .	136
<b>7.3</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>138</b>
<b>7.4</b>	<b>Publication 2 . . . . .</b>	<b>139</b>

---

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer lors d'une simulation à l'échelle du réservoir, l'impact des coefficients macroscopiques  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  et  $\bar{\mathbf{D}}^*$  dont la détermination a été exposée dans le chapitre 4. Nous avons pu voir dans le chapitre précédent l'influence des nombres adimensionnels régissant le transport réactif, à savoir  $Pe$  et  $PeDa$ , sur ces coefficients macroscopiques. Nous choisissons d'orienter ce chapitre vers une intégration des résultats obtenus grâce à l'approche réseau de pores, dans un simulateur de réservoir. Les moyens utilisés pour mener à bien cette intégration sont exposés, suivis d'un cas d'application à l'échelle du réservoir. Les propriétés de la roche sont déterminées via l'approche réseau de pores, que ce soient les propriétés pétrophysiques intrinsèques de la roche (porosité, perméabilité, facteur de formation) ou bien les propriétés spécifiques à l'envahissement d'une roche saturée en fluide mouillant (saumure) par un gaz ( $CO_2$ ) (perméabilités relatives et courbes de pression capillaire). Enfin, les paramètres représentatifs d'un écoulement réactif à l'échelle de la carotte  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$ ,  $\bar{\mathbf{D}}^*$  ainsi que les courbes constitutives  $K - \Phi$  sont calculés au moyen du module développé. Tous ces résultats sont regroupés dans un article soumis au journal *Advances in Water Resources*.

### 7.1 Intégration des résultats issus du PNM dans un simulateur de réservoir

Les simulateurs de réservoirs sont généralement constitués de trois modules distincts pour résoudre le transport réactif, à savoir un module de résolution d'écoulement multiphasiques, un module spécifique à la résolution des réactions géochimiques et un module de transport réactif utilisant des informations provenant des deux autres modules. Le simulateur de réservoir utilisé

dans ce chapitre est un logiciel *IFP Energies nouvelles* pour l'étude des sites de stockage géologique du  $CO_2$  de l'échelle du puits à celle du bassin. Il est nommé *CO<sub>2</sub> Reservoir Environmental Simulator* (COORES).

COORES est un simulateur d'écoulement triphasique multicomposant en milieu poreux hétérogène basé sur une représentation 3D à l'échelle du réservoir, via des maillages structurés ou non. La conservation de la quantité de mouvement de chaque espèce chimique est gouvernée par l'équation d'advection-diffusion

$$\frac{\partial \bar{c}_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{c}_s \bar{\mathbf{v}}_s^* - \bar{\mathbf{D}}_s^* \cdot \nabla \bar{c}_s) + \bar{\gamma}_s^* (\bar{c}_s - \tilde{c}_s) = 0 \quad (7.1)$$

où  $\bar{c}_s$  est la concentration moyenne du soluté  $s$  dans chaque cellule du modèle réservoir ;  $\tilde{c}_s$  est la concentration d'équilibre du soluté  $s$ ,  $\bar{\gamma}_s^*$  la vitesse apparente de la réaction chimique,  $\bar{\mathbf{v}}_s^*$  la vitesse apparente et  $\bar{\mathbf{D}}_s^*$  la dispersion apparente du soluté. Ces équations sont linéarisées, puis résolues grâce à une approche de type Newton appliquée au système couplant réaction, transport et écoulement.

Au sein d'une même phase, les réactions volumiques sont prises en compte, la plupart du temps, à travers l'évaluation d'une vitesse de réaction dans les conditions *in situ*. Afin de prendre en compte les changements dus à la minéralogie de la roche réservoir, le modèle de transport est couplé avec un simulateur de réaction géochimique appelé *Arrim* (développé par l'École des Mines de Saint Étienne). En outre, les réactions entre les phases solide et fluide sont susceptibles d'induire des changements de géométrie au sein du milieu poreux. Les variations de porosité dues aux réactions chimiques sont évaluées par ce même module géochimique (Garcia *et al.*, 2010) par l'intermédiaire d'un modèle numérique 0D pour représenter les interactions roche-fluide. Néanmoins, quand une réaction de surface se produit, la répartition des espèces chimiques à l'échelle locale n'est pas uniforme. Dès lors, celle-ci ne peut être directement déduite du champ de vitesses du fluide dans lequel ces espèces évoluent. Ceci a déjà été expliqué lors de la détermination des coefficients macroscopiques (Chapitre 4).

Afin de prendre en compte tous les phénomènes physiques ayant lieu au cours du transport réactif, trois logiciels sont couplés : un simulateur de réservoir, un module de calcul géochimique et un module de transport réactif à l'échelle de la carotte. Ce couplage est illustré par la Figure 7.1.

Tout d'abord, pour chaque cellule du modèle réservoir, les nombres adimensionnés  $Pe$  et  $PeDa$  sont calculés. Le premier est obtenu grâce au champ de vitesses calculé par le simulateur de réservoir. Quant au second, il est obtenu à partir de la cinétique réactionnelle calculée par le module géochimique. Ensuite, ces nombres sont injectés comme paramètres d'entrée dans le code PNM afin de calculer les coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif ainsi que la loi constitutive de porosité-perméabilité. Enfin, le couplage pré-existant entre le simulateur de réservoir et le module géochimique permet de résoudre le transport réactif à l'échelle du réservoir grâce à l'équation (7.1).

Le PNM aurait pu être intégré comme un module appelé par le simulateur de réservoir. À l'heure actuelle cette approche est utilisée pour le couplage avec le module géochimique. Toutefois le coût en temps de calcul aurait été exorbitant pour la prise en compte du transport

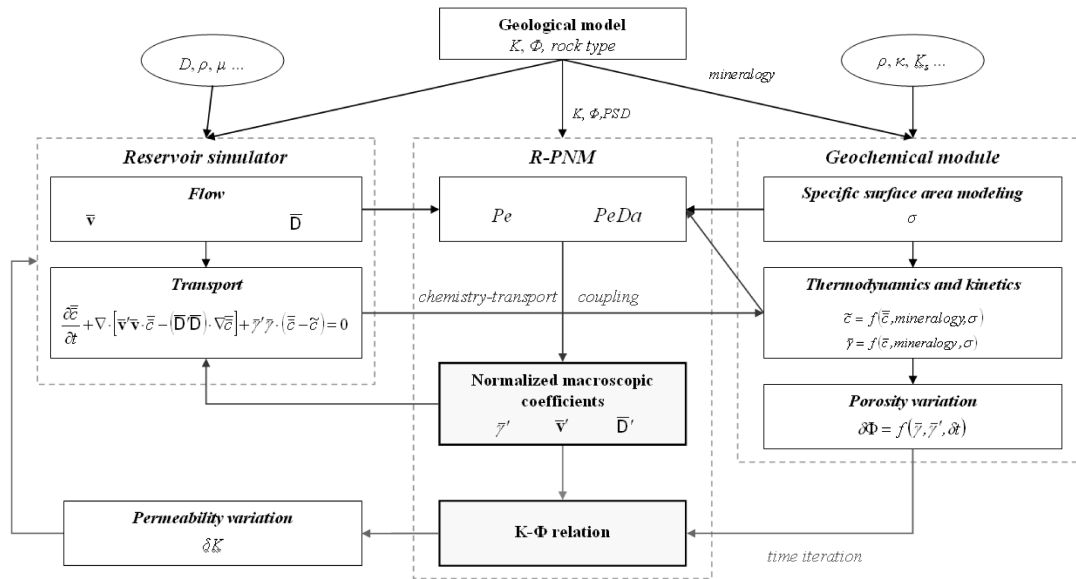


FIGURE 7.1 – Intégration des données de sorties issues du PNM au sein d’un simulateur de réservoir couplé à un module géochimique pour la résolution du transport réactif (Algive et Békri, 2011).

réactif. Notons qu’une tabulation des résultats en sortie du PNM est possible en faisant varier les nombres  $Pe$  et  $PeDa$  pour un volume élémentaire représentatif de chaque type de roche impliquée dans le modèle géologique.

## 7.2 Principaux résultats

Nous nous proposons d’appliquer ici cette méthode à un cas synthétique, tant à l’échelle de la carotte qu’à l’échelle du réservoir. En effet, le réseau de pores utilisé est reconstruit à partir des images obtenues par micro-scanner d’un échantillon de grès de Fontainebleau. Cette roche a été choisie pour son homogénéité et non pour sa composition chimique, aussi, seule la structure de la roche est utilisée. De même le modèle réservoir utilisé se limite à un maillage 2D. Les résultats exposés ont pour but de montrer la faisabilité du couplage des trois éléments permettant la résolution du transport réactif à l’échelle du réservoir. De plus, ces logiciels permettent aussi d’évaluer les variations possibles dans la répartition d’un soluté à une telle échelle.

### 7.2.1 Caractérisation d’un échantillon à l’échelle de la carotte

Le réseau de pores utilisé pour appliquer notre modèle de résolution du transport réactif est extrait d’un échantillon réel dont la porosité est de 12.3% pour une perméabilité de 630mD et un facteur de formation de 49. Le caractère homogène de l’échantillon choisi peut être vérifié grâce à la Figure 7.2 où est représentée la répartition de taille de pores/seuils. Pour des raisons de simplicité de calcul, la réaction à l’interface entre fluide et solide est modélisée par une réaction du premier ordre dont la cinétique chimique  $\kappa$  est supposée constante sur l’ensemble du réseau. Une distribution hétérogène de  $\kappa$  peut également être prise en compte, mais cela complique grandement l’interprétation des résultats.

Historiquement, le code basé sur l’approche réseau de pores a été développé pour simuler

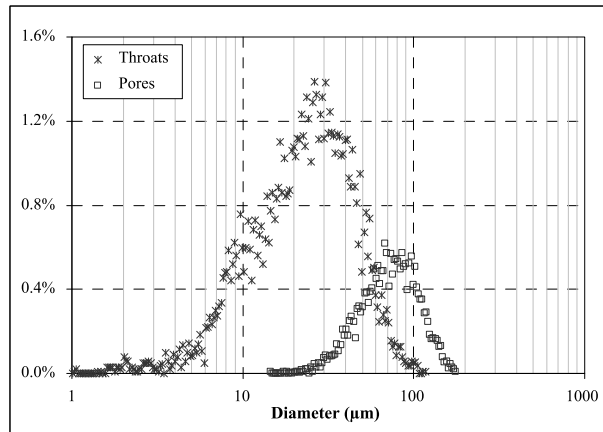


FIGURE 7.2 – Répartition des diamètres de pores et de canaux au sein du réseau.

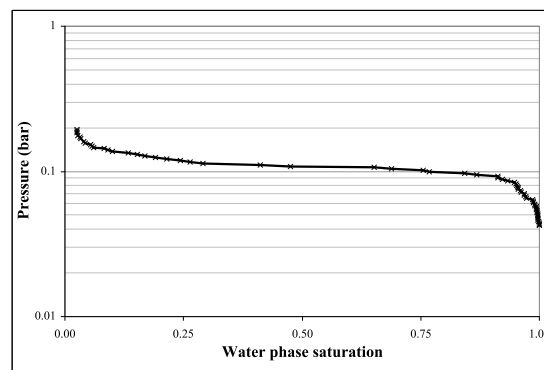


FIGURE 7.3 – Courbe de drainage obtenue par simulation de l'injection d'un gaz par envahissements quasi-statiques successifs.

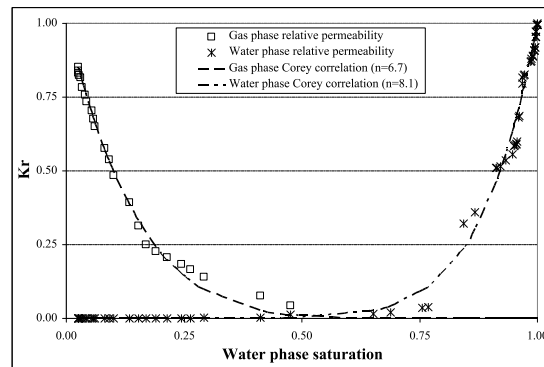


FIGURE 7.4 – Courbe de perméabilités relatives obtenue par simulation d'un drainage au gaz. Corrélations de Corey associées à ces courbes (Corey, 1954).

les écoulements multiphasiques en milieu poreux. Forts de ces travaux antérieurs (Laroche et Vizika, 2005), nous sommes en mesure de calculer les courbes de pression capillaire et de perméabilités relatives lors d'une injection de gaz. Les résultats obtenus (présentés Figures 7.3 et 7.4) pourront alors être intégrés dans le simulateur de réservoir pour améliorer la prise en compte des écoulements diphasiques durant l'injection d'un gaz (en l'occurrence le  $CO_2$ ).

Parallèlement, le réseau de pores est soumis à une dissolution dont les conditions d'écoulement  $Pe$  et de réaction  $PeDa$  sont modifiées. En reprenant la démarche expliquée précédemment, les courbes de porosité-perméabilité ainsi que les coefficients macroscopiques sont évalués.

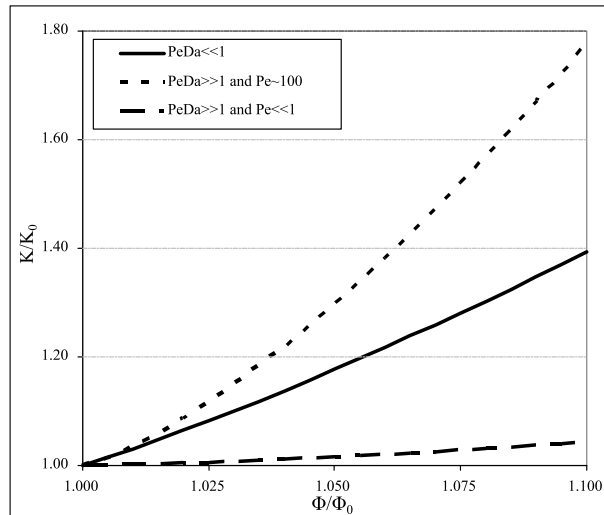


FIGURE 7.5 – Courbes de porosité-perméabilité lors de trois différents régimes de dissolution.

En faisant varier  $Pe$  et  $PeDa$ , trois familles de courbes  $K - \Phi$  peuvent être distinguées suivant la localisation de la réaction chimique au sein du réseau de pores. Ces trois familles sont présentées sur la Figure 7.5 :

- Une dissolution uniforme a lieu lorsque la réaction est lente comparée à la diffusion. Dans de telles circonstances  $PeDa \ll 1$ , le soluté est réparti uniformément dans le milieu sur tout le réseau quel que soit  $Pe$ .
- Lorsque la diffusion est limitante et que le débit est faible, la réaction chimique a principalement lieu dans les grands éléments du réseau. Ce type de comportement est caractérisé par  $PeDa \gg 1$  et  $Pe \ll 1$ . Dans un tel régime, la dissolution se produit principalement dans les pores, qui contribuent peu à la variation de perméabilité. Ainsi, pour une même variation de porosité, la variation de perméabilité induite par la réaction est nettement diminuée par rapport à une dissolution uniforme.
- Le dernier régime de dissolution se produit quand un fort débit est imposé dans le milieu poreux conjointement à une réaction rapide, comparée à la diffusion. Dans ce cas, la réaction est prédominante le long des chemins d'écoulements préférentiels qui conditionnent grandement la perméabilité. Ainsi, la variation de perméabilité induite par la réaction est plus importante que lors d'une dissolution uniforme, et ce pour la même variation de porosité. Ce dernier régime de dissolution peut être associé au processus de *wormholing*, bien connu des expérimentateurs (Daccord *et al.*, 1993, Golfier, 2001).

Les Figures 7.6(a-c) montrent les trois coefficients  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  et  $\bar{\mathbf{D}}^*$  normalisés respectivement par la cinétique apparente dans le cas d'un mélangeur parfait, par la vitesse interstitielle du fluide et par la diffusion moléculaire. Ces trois coefficients, noté  $\bar{\gamma}'$ ,  $\bar{\mathbf{v}}'$  et  $\bar{\mathbf{D}}'$ , sont évalués en fonction de  $Pe$  et de  $PeDa$  avant toute modification de géométrie dans le réseau de pores.

Les trois régimes identifiés par l'étude des courbes  $K - \Phi$  peuvent également être retrouvés en analysant la Figure 7.6b qui représente  $\bar{\mathbf{v}}'$  en fonction de  $Pe$  et  $PeDa$ . En effet, dans le cas d'une dissolution uniforme, la concentration est globalement la même dans tout le réseau. Dès lors, la vitesse du soluté et celle du fluide sont identiques, ce qui donne, après adimensionnement,



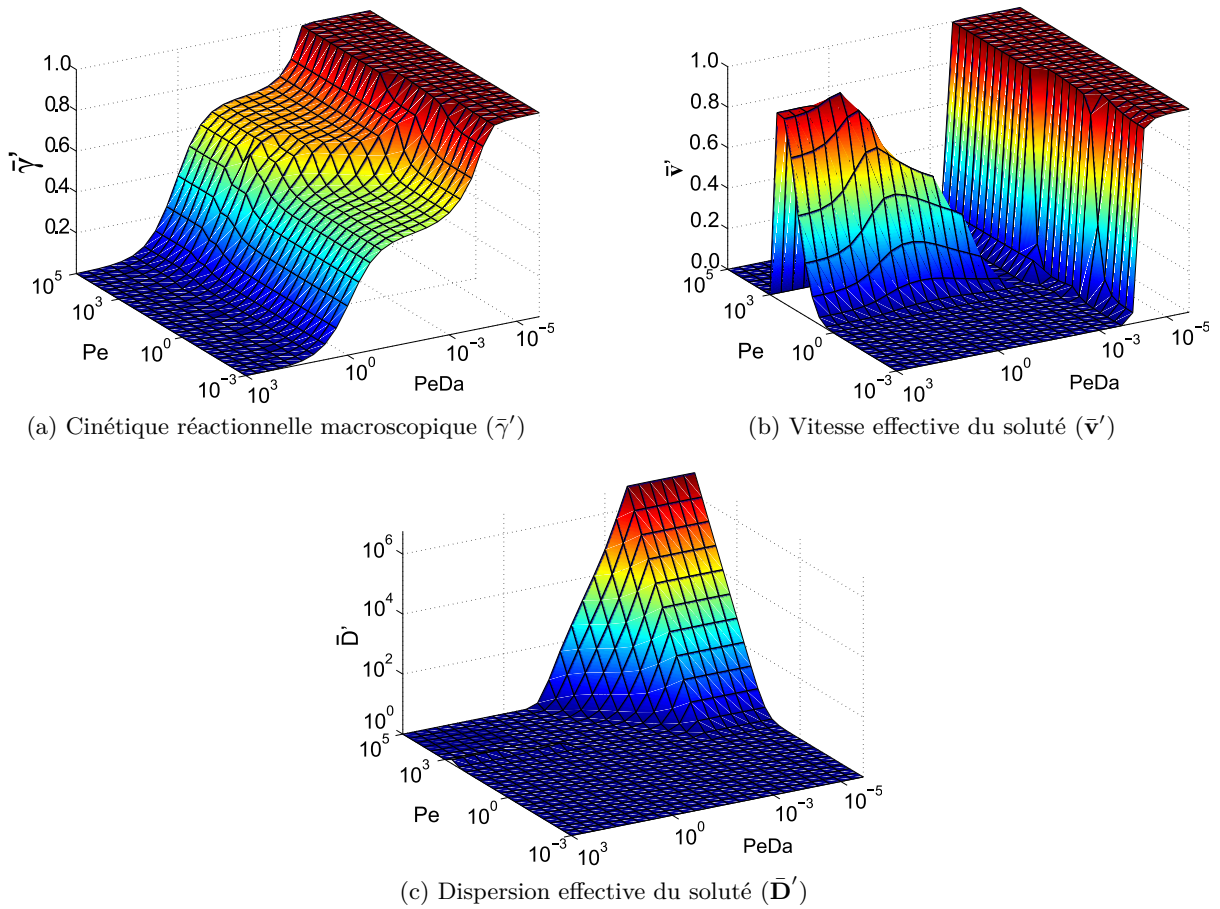


FIGURE 7.6 – Évolution des coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif à l'échelle de Darcy en fonction de  $Pe$  et  $PeDa$ , en l'absence de modification de géométrie.

$\bar{v}' = 1$ . De même, quand la réaction est dominante dans les pores, comme ceux-ci ont une vitesse moyenne faible devant celle des canaux, la vitesse effective du soluté est proche de zéro. Enfin, une accélération de la vitesse macroscopique du soluté est observée pour une forte réaction chimique et un débit bien spécifique ( $Pe \approx 100$ ). Ce régime particulier est à rapprocher du processus de *wormholing*. En effet, Golfier *et al.* (2002) ont montré que ce type de schéma de dissolution pouvait être observé expérimentalement et qu'il existe un débit pour lequel ce phénomène est maximal.

### 7.2.2 Cas synthétique à l'échelle du réservoir

Les paramètres précédemment calculés à l'échelle de la carotte sont intégrés dans un simulateur de réservoir pour évaluer leur impact lors de la séquestration géologique de  $CO_2$ . Pour ce faire, nous considérons un réservoir synthétique 2D dont la géométrie et les conditions aux limites sont résumées sur la Figure 7.7.

Le scénario simulé est le suivant, le  $CO_2$  est injecté dans le réservoir par le fond du puits d'injection pendant 15 itérations temporelles. S'en suit alors une période de stockage de 135 intervalles de temps.

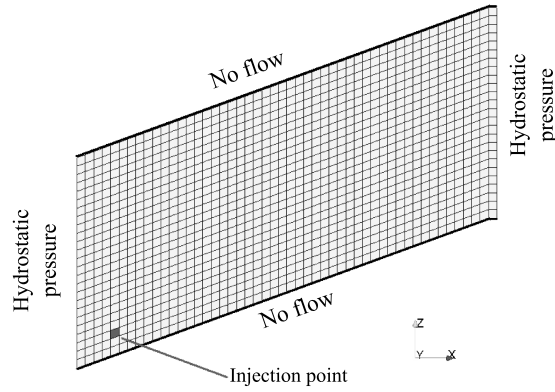
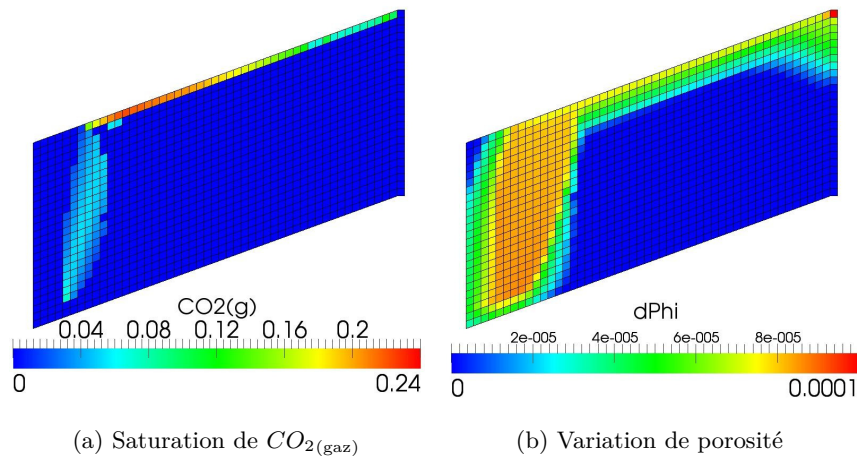


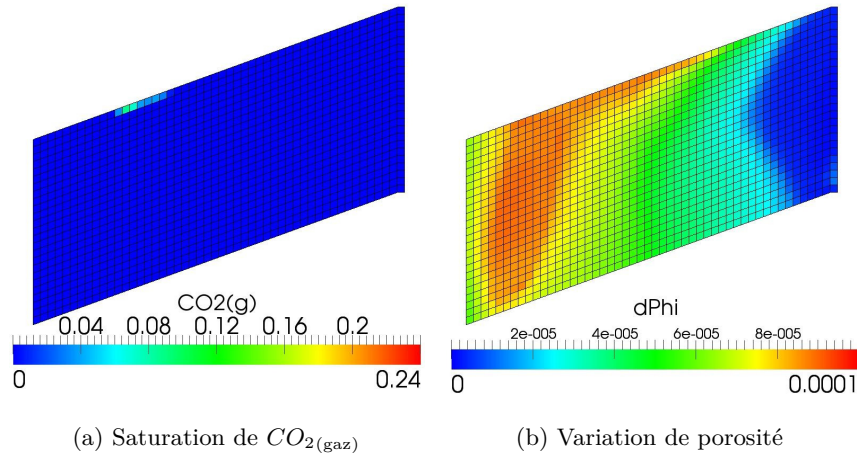
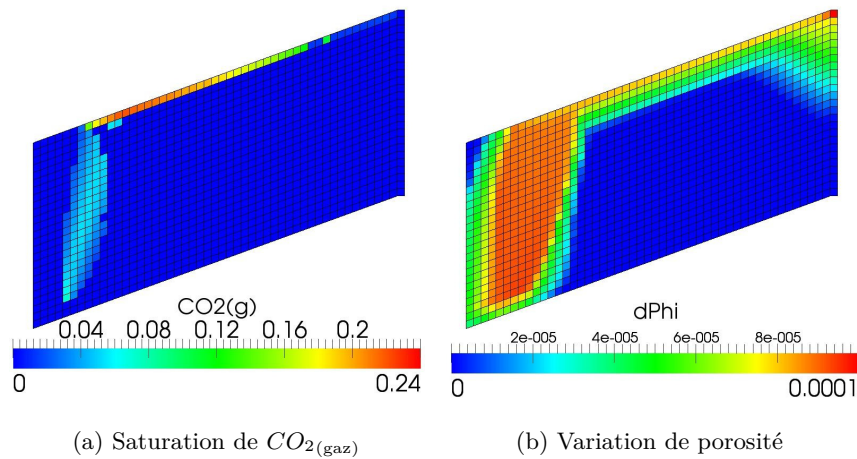
FIGURE 7.7 – Résumé de la géométrie du modèle réservoir

Une première simulation est effectuée sans prendre en compte l'effet de la réaction sur le transport (les coefficients macroscopiques adimensionnés sont égaux à 1). Les résultats de cette simulation sont présentés Figures 7.8, ils seront utilisés comme point de référence pour comparer et comprendre l'influence des coefficients macroscopiques pertinents. Par la suite, seuls les coefficients de convection  $\bar{\mathbf{v}}'$  et de dispersion  $\bar{\mathbf{D}}'$  sont modifiés.

FIGURE 7.8 – Résultats de simulation pour  $\bar{\mathbf{v}}' = 1$  et  $\bar{\mathbf{D}}' = 1$ 

Tout d'abord, l'effet de la convection a été réduit de deux ordres de grandeurs ( $\bar{\mathbf{v}}' = 0.01$ ). Dans de telles conditions, la diffusion devient prédominante comparée à la convection. Ce qui explique l'étendue de la zone où la roche a été dissoute entraînant une variation de porosité sur la Figure 7.9b. Ensuite, une nouvelle simulation est effectuée pour une dispersion multipliée par 10 ( $\bar{\mathbf{D}}' = 10$ ); mais aucune différence n'est observée à l'issue du temps simulé car la dispersion n'est pas assez forte pour contrebalancer la convection (Figure 7.10b). Pour que la dispersion soit dominante, deux ordres de grandeurs supplémentaires sont nécessaires ( $\bar{\mathbf{D}}' = 1000$ ). Nous observons alors une répartition de la zone réactionnelle similaire, mais les limites de cette zone sont rendues floues à cause de la dispersion comparée à  $\bar{\mathbf{D}}' = 10$  (comparer les Figures 7.11b et 7.10b, respectivement).

Dans un dernier cas, les deux coefficients sont modifiés en même temps. Aussi nous combinons une convection diminuée d'un facteur 100 avec une dispersion multipliée par 10 ( $\bar{\mathbf{v}}' = 0.01$  et

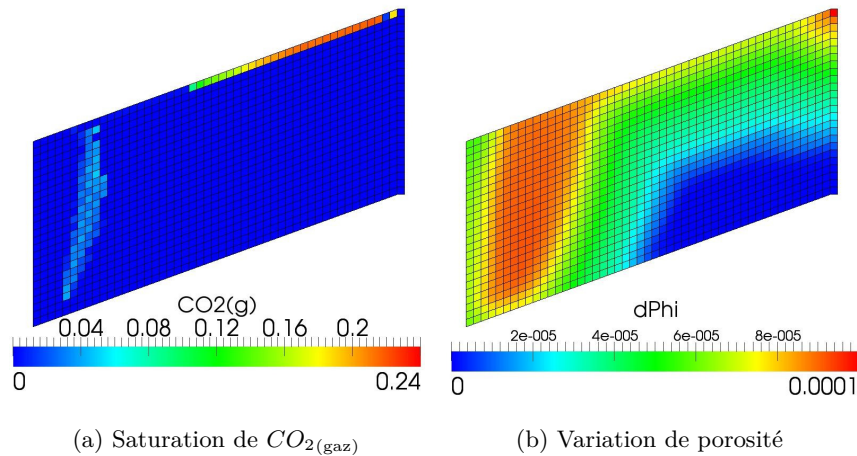
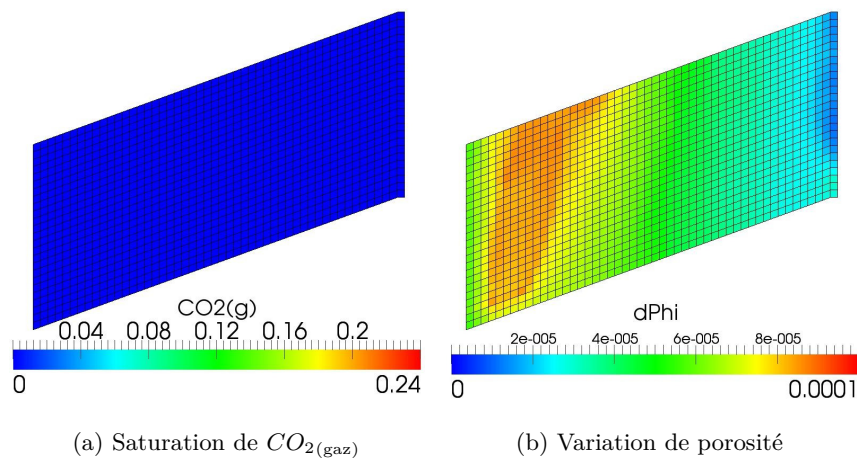
FIGURE 7.9 – Résultats de simulation pour  $\bar{v}' = 0,01$  et  $\bar{D}' = 1$ FIGURE 7.10 – Résultats de simulation pour  $\bar{v}' = 1$  et  $\bar{D}' = 10$ 

$\bar{D}' = 10$ ). Le soluté ( $CO_2$  dissout) se propage dans tout le réservoir ce qui entraîne une dissolution quasi uniforme sur tout le modèle (Figure 7.12b). Il est important de voir que ces résultats sont tout à fait différents de ceux obtenus suite à la modification d'un seul des deux paramètres.

Devant la large diversité des résultats suivant la valeur des coefficients macroscopiques, il est essentiel de bien tenir compte de ces paramètres pour une meilleure prédiction des phénomènes ayant trait au transport réactif, comme le stockage géologique du  $CO_2$ .

### 7.3 Conclusion

Cette approche multi-échelles permet de prendre en compte les échelles du pore, de la carotte et du réservoir afin d'améliorer la simulation du transport réactif en milieu poreux. Une cartographie de chaque coefficient macroscopique est proposée pour un réseau de pores extrait d'un échantillon réel. Les variations de ces coefficients sont rapprochées des trois régimes de dissolution mis en évidence par Daccord *et al.* (1993).

FIGURE 7.11 – Résultats de simulation pour  $\bar{v}' = 1$  et  $\bar{D}' = 1000$ FIGURE 7.12 – Résultats de simulation pour  $\bar{v}' = 0,01$  et  $\bar{D}' = 10$ 

Cette étude montre que l'approche réseau de pores est un outil prometteur pour résoudre les problèmes couplés à l'échelle du pore ainsi que pour passer de l'échelle du pore à celle de la carotte. Ainsi, l'utilisation de cette approche peut être un moyen efficace pour alimenter les simulateurs de réservoirs en paramètres issus de changement d'échelle.

## 7.4 Publication 2 : *Pore network modelling to determine the petrophysical property changes in presence of a Reactive fluid : from pore to reservoir scale*

### Résumé

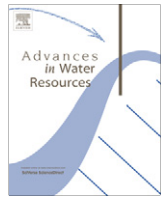
Pendant un projet de stockage au sein d'un réservoir, l'évolution de la séquestration du  $CO_2$  est conditionnée par la détermination précise des paramètres macroscopiques régissant le déplacement d'une espèce chimique, à savoir sa vitesse effective, sa dispersion et la cinétique réactionnelle apparente. Cet article propose d'utiliser l'approche réseau de pores, une méthode qui prend en compte les phénomènes physiques à l'échelle du pore, pour calculer ces paramètres

de transport dans le cas d'une réaction de surface. Un réseau de pores, extrait d'images obtenues par micro-tomographie est utilisé pour calculer les paramètres de transport macroscopiques ainsi que l'évolution de la porosité et de la perméabilité qui est induite par la réaction en fonction de nombres sans dimension caractérisant le transport réactif. Enfin, l'influence de ces paramètres macroscopiques sur l'évolution du panache de  $CO_2$  à travers l'étude d'un réservoir synthétique, est étudiée.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Advances in Water Resources

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/advwatres](http://www.elsevier.com/locate/advwatres)

## Pore network modelling to determine the transport properties in presence of a reactive fluid: From pore to reservoir scale

Clément Varloteaux<sup>a</sup>, Samir Békri<sup>a,\*</sup>, Pierre M. Adler<sup>b</sup>

<sup>a</sup> IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France

<sup>b</sup> Sisyphé, UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 May 2012

Received in revised form 5 October 2012

Accepted 10 October 2012

Available online 22 October 2012

#### Keywords:

Reactive transport

Pore network model

Reservoir simulator

Dissolution

Precipitation

CO<sub>2</sub> sequestration

### ABSTRACT

The study of CO<sub>2</sub> sequestration evolution during a reservoir storage project depends on the accurate determination of three macroscopic parameters governing the solute displacement, namely the solute velocity, the dispersion and the mean reaction rate. These parameters are computed for a surface reaction by a pore network modelling technique. A pore network, extracted from micro tomography images is used in order to calculate the macroscopic transport parameters and porosity–permeability evolution during reactive transport as functions of the dimensionless numbers characterizing the reaction and flow rate regimes. Finally, the influence of these macroscopic parameters on CO<sub>2</sub> plume evolution is studied for a synthetic reservoir field.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The geo-sequestration of carbon dioxide is an attractive option to reduce the emission of greenhouse gases. Within carbonate reservoirs, acidification of brine in place can occur during CO<sub>2</sub> injection [21,22]. This acidification leads to mineral dissolution which can modify the petrophysical properties of the porous media, particularly the porosity and permeability. These modifications are numerically quantified by porosity evolution versus permeability variation, also called constitutive  $K$ – $\Phi$  laws. Additionally, the three macroscopic parameters governing the solute displacement, namely the solute velocity, the dispersion and the mean reaction rate, are strongly controlled by the local mineral reaction and the fluid flow [43,31]. Thus, the study of CO<sub>2</sub> transport during a reservoir storage project depends on the accurate determination of these macroscopic parameters which are key input data to reactive flow reservoir simulators.

Some studies showed that reaction rates (especially dissolution rates) estimated from laboratory experiments (batch reactor) cannot be directly applied on large scales (e.g., [49,45,26,27]). From an experimental point of view, Swoboda–Colberg and Drever [45] noticed a factor of roughly 200 between laboratory reaction rates and field observations on 2m<sup>2</sup> plots of soil. Kim et al. [27] compared

up-scaled reaction rates determined from laboratory experiments by volume-averaged concentration method and effective reaction rates determined by a pore network modelling approach; they also noticed a consistently over-prediction of reaction rates when using classical methods. Both papers attribute this discrepancy to the heterogeneities of the porous media and to their impact on reactive surface repartition. Another explanation invokes the presence of fluid flow which limits exchanges between the solid and the percolating phases.

These observations of effective reaction rates can be understood with the work of Shapiro and Brenner [42,43] which quantified the influence of surface reaction on the effective reaction rate, but also on advective and dispersive reactive transport parameters. For a bulk isotropic reaction, concentration can be considered as locally uniform which makes the up-scaling easier. This is not true for surface reactions, where the local concentration is not necessarily uniform [8]. A simple volume-averaged method for the determination of representative macroscopic parameters [27] may no longer be appropriate when the porous medium undergoes surface reaction since the concentration variations have to be taken into account.

In order to improve the accuracy of the reservoir simulator, a method has been developed to quantify the three basic macroscopic quantities which characterise the surface reactive transport on the core scale, namely the effective volume reaction rate  $\bar{\gamma}^*$ , the mean solute velocity vector  $\bar{\mathbf{v}}^*$  and the dispersion tensor  $\bar{\mathbf{D}}^*$ .

These macroscopic quantities, describing the surface reaction effects, are used as input data to solve the convection–dispersion equation on the reservoir scale with a reaction term

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [clement.varloteaux@ifpen.fr](mailto:clement.varloteaux@ifpen.fr) (C. Varloteaux), [samir.bekri@ifpen.fr](mailto:samir.bekri@ifpen.fr) (S. Békri), [pierre.adler@upmc.fr](mailto:pierre.adler@upmc.fr) (P.M. Adler).

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

where  $\bar{c}$  is the mean solute concentration in each cell of the reservoir model and  $\tilde{c}$  the equilibrium concentration of this solute.

Békri et al. [8] already quantified porosity and permeability changes due to the surface reaction depending on the flow, the local pore structure and the surface reaction. However, only few pores can be addressed with their method and, due to the complexity of the porous medium geometry on the pore scale, the results may not be representative on a larger scale. Many approaches with different schematizations exist to investigate reactive flow through porous media.

One way is to discretize the geometry by cubic voxels. The finite volume method can be used to integrate the local equations over each pore voxel [1,30]. The Lattice Boltzmann method is based on statistical physics. The probability density function of populations with various velocities is used to compute particle motions over a fixed lattice. Various models were developed to handle collision, multiphase flow and recently dissolution/deposition reactions [24,23,32].

Other computational methods to solve reactive flow in porous media avoid the use of a mesh, such as the one recently developed by Tartakovsky et al. [46]. This method, called Smooth Particle Hydrodynamics (SPH), was initially developed to simulate fluid dynamics in the context of astrophysical applications [34,18]. This approach no longer uses an Eulerian description of transport, but a Lagrangian one. This grid-free method can be adapted at a high computational cost to complex geometries and to boundary surface changes.

However, all these methods are time consuming and only very limited pore volumes can be addressed. In order to increase the pore volume with affordable computational resources and a reduced impact on the reliability of the results, the pore network model (PNM) approach has been used to study reactive transport phenomena. This approach uses a simplified micro-structure of the porous medium, which is schematized by pore-bodies connected by pore-throats.

The approach is versatile, and can account for various phenomena occurring on the pore scale. It was originally developed by Fatt [16] to calculate multiphase flow properties of porous media. It is now used to account for various phenomena occurring on the pore scale, including surface reaction and mass transfer. Over the last decades, it was extensively used to simulate basic phenomena such as capillarity and multiphase flow in porous media [39,11,15,37,28]. This approach was extended to study pore evolutions and changes in petrophysical properties due to particle capture [36], asphalt precipitation [41], deposition and dissolution in diatomite [10]. Recently, adsorption and reaction processes were tentatively integrated in a PNM approach. [40] quantified effective kinetics of adsorption processes whereas [31,25] concentrated their research on effective reaction rates in porous media using PNM and its possible implementation on the reservoir scale. Algive et al. [3,4] proposed the PNM approach to study mineral dissolution and precipitation caused by CO<sub>2</sub> sequestration.

In the present work, the PNM approach is used. The transport and reaction processes are characterized by multiple discrete length scales from the pore to the reservoir field. At pore scale, advective and diffusive transport with reaction at the wall is simulated through a network representing a sample approximately 1 cm across. The network is a conceptual representation. Although it does not describe the exact morphology of a porous medium, it is able to take into account essential features of the pore space geometry and topology. The network model developed in this work respects the converging–diverging nature of pores, the pore space multiple connectivity and the pore-size distribution. The velocity

and the transport properties in each pore-throat and pore-body are different. This solution is used to determine the three phenomenological coefficients  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  and  $\bar{D}^*$  governing the macroscopic transport process at the Darcy scale. These coefficients are essential for a rational approach of the transport at the large scale where grid-block simulation is performed. At this scale, each grid-block is assumed to be represented (at sub-grid) by identical and homogeneous pore networks derived from the sample of interest. Of course, different networks that represent a sub-blocks with different petrophysical properties such as the porosity, permeability and capillary pressure could be used for a better representation on field scale. This workflow can be improved by a third upscaling from core to sub-grid scales.

The paper comprises of four sections which correspond to these various scales. Section 2 presents the local equations governing the reactive transport followed by additional assumptions specific to pore scale averaging. Section 3 presents the developed model on the core scale. Section 4 describes the approach used for an implementation of core scale results in a reservoir simulator. Section 5 applies this methodology to a pore-network extracted from micro-tomography images and evaluates the effect of the macroscopic coefficients on reservoir scale simulations.

## 2. Background

In order to achieve an accurate, physically based description of mass transfer with mineral reaction, one has to solve the governing equations on the pore scale. However, the heterogeneity of real porous media makes it difficult, if not impossible, to solve these detailed equations on a sufficiently large sample. Under some assumptions on the pore scale, the PNM approach can be used as a bridge between the pore and the core scales.

### 2.1. Local scale

This study is focused on the reaction which takes place at the interface between the fluid and solid phases within a porous medium. Let this porous medium  $\Omega$  be divided into a solid volume  $\Omega_S$  and a fluid volume  $\Omega_F$ .  $\Gamma$  is defined as the interface between these two volumes. The mass conservation of an incompressible fluid phase is governed by the local equation

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{in } \Omega_F, \quad (2)$$

where  $\mathbf{v}$  is the local velocity of the fluid.

Assuming that the flow is steady and that inertial effects can be neglected, the fluid phase motion is governed by the Stokes equation

$$\mu \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p \quad \text{in } \Omega_F, \quad (3)$$

where  $\mu$  and  $p$  are the dynamic viscosity and the local pressure of the fluid, respectively.

At the rock-fluid interface  $\Gamma$ , the no slip boundary condition applies

$$\mathbf{v} = 0 \quad \text{on } \Gamma. \quad (4)$$

The solute concentration  $c$  is governed by the classical convection-diffusion equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \mathbf{v} - D \nabla c) = 0 \quad \text{in } \Omega_F, \quad (5)$$

where  $D$  is the molecular diffusion coefficient.

The reaction at the wall of the porous medium is described by a first order kinetic reaction model

$$(c \mathbf{v} - D \nabla c) \cdot \mathbf{n} = \kappa (c - \tilde{c}) \quad \text{on } \Gamma, \quad (6)$$

where  $\mathbf{n}$  is the unit vector normal to  $\Gamma$  pointing into the solid phase,  $\bar{c}$  the equilibrium concentration of the solute for the surface reaction and  $\kappa$  the intrinsic reaction rate constant. More complex multi-component reactions can be addressed using linearization and pseudo components [52].

Finally, the reaction described by (6) induces a wall displacement  $w(\mathbf{x}, t)$  normal to the wall which can be expressed as [8]

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{V_{mS}v_S}{v_F}\kappa(c - \bar{c}) \quad \text{on } \Gamma, \quad (7)$$

where  $V_{mS}$  is the molar volume of the mineral species;  $v_S$  and  $v_F$  are the stoichiometric numbers of the mineral and aqueous species related to the surface reaction, respectively.

Thus, on the local scale, the coupled problem of flow (2)–(4), transport (5) and reaction (6, 7) needs to be solved.

## 2.2. Dimensionless formulation

When a characteristic length  $l_c$  and a characteristic velocity  $v_c$  are chosen, the following dimensionless quantities can be defined

$$\begin{aligned} \nabla' &= l_c \nabla, & \mathbf{v}' &= \frac{\mathbf{v}}{v_c}, & c' &= \frac{c - \bar{c}}{c - \bar{c}}, \\ p' &= \frac{pl_c}{\mu v_c}, & l' &= \frac{l}{l_c}, & t' &= \frac{t}{T}, \end{aligned}$$

where

$$\langle c \rangle = \frac{\int_{\Omega_F} cd^3r}{\int_{\Omega_F} d^3r} \quad \text{and} \quad T = \frac{l_c^2 v_F}{V_{mS}v_S D(\bar{c} - c)},$$

$\langle c \rangle$  and  $T$  are the average pore concentration and a characteristic time derived from the surface reaction formalism (7). Commonly, the characteristic velocity is chosen as the mean interstitial velocity whereas the characteristic length remains to be defined depending on the physical situation.

The local problem (2)–(7) can be reformulated as

$$\nabla'^2 \mathbf{v}' - \nabla' p' = 0 \quad \text{on } \Omega_F, \quad (8a)$$

$$\nabla' \cdot \mathbf{v}' = 0 \quad \text{on } \Omega_F, \quad (8b)$$

$$\mathbf{v}' = 0 \quad \text{on } \Gamma, \quad (8c)$$

$$\frac{l_c^2}{DT} \frac{\partial c'}{\partial t'} + \nabla' \cdot (Pe \cdot c' \mathbf{v}' - \nabla c') = 0 \quad \text{in } \Omega_F, \quad (8d)$$

$$\nabla c' \cdot \mathbf{n} + PeDa \cdot c' = 0 \quad \text{on } \Gamma, \quad (8e)$$

$$\frac{\partial w'}{\partial t'} - PeDa \cdot c' = 0 \quad \text{on } \Gamma. \quad (8f)$$

Two dimensionless numbers appear, namely the Péclet number  $Pe$  which compares advection and diffusion times, and the Péclet–Damköhler number  $PeDa$  which compares the reaction and diffusion times (e.g., [8])

$$Pe = \frac{v_c l_c}{D}, \quad PeDa = \frac{\kappa l_c}{D}. \quad (9)$$

## 2.3. Pore scale

As described in Section 3, the porous medium is schematized as being only composed of spheres and tubes. In order to be integrated in this core scale model, the local problem (8) has to be solved in these simplified geometries.

First, we assume that the geometric changes due to reaction are much slower than the asymptotic regime establishment. When

this is true, geometry modifications and transport in the asymptotic regime can be decoupled.

Thus, the Poiseuille solution of the Stokes Eqs. (8a)–(8c) implies that the flow rate  $q$  is related to the pressure difference  $\Delta P$  along a cylindrical tube by

$$q = \frac{\pi d^4}{128 \mu L} \Delta P, \quad (10)$$

where  $d$  and  $L$  are the diameter and the length of the tube, respectively.

The concentration field can also be solved in such a geometry according to [4] using an average one dimensional formulation of the reactive transport problem (8d,8e)

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( v^* \bar{c} - D^* \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) + \gamma^* (\bar{c} - \bar{c}) = 0, \quad (11)$$

where  $\bar{c}(z, t)$  is the mean concentration over the cross section  $z$ ;  $\gamma^*$ ,  $v^*$  and  $D^*$  are pore scale coefficients. Algive et al. [4] also provide analytical functions which describe the dependencies between these coefficients and the dimensionless numbers  $Pe$  and  $PeDa$ .

In the asymptotic regime,  $\bar{c}$  is assumed to decrease exponentially with time [42]. Thus, its time derivative is given by

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\omega (\bar{c} - \bar{c}), \quad (12)$$

where  $\omega$  is the equivalent kinetic reaction rate. In such a regime, Eq. (11) becomes an ordinary second order differential equation whose general solution is the sum of two exponentials

$$\bar{c}'(z', t) = [A \exp(-r_1' z') + B \exp(-r_2' z')] \exp(-\omega t), \quad (13)$$

where  $r_1'$  and  $r_2'$  are the two dimensionless roots of the following characteristic equation

$$\frac{\partial^2 \bar{c}'}{\partial z'^2} - \frac{v^* l}{D^*} \frac{\partial \bar{c}'}{\partial z'} + \frac{(\omega - \gamma^*) l^2}{D^*} \bar{c}' = 0. \quad (14)$$

The constants  $A$  and  $B$  of (13) are evaluated using two boundary conditions corresponding to concentration continuity and conservation of the flux  $\Phi$ ; this last condition is expressed as

$$\Phi(z', t) = \left[ -\frac{D^*}{l} \frac{\partial \bar{c}'}{\partial z'} \Big|_{z'} + v^* \bar{c}'(z', t) \right] S, \quad (15)$$

where  $S$  is the tube cross section.

Eq. (8f) is averaged over  $S$

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \frac{V_{mS}v_S}{v_F} \frac{\gamma^*}{\sigma} (\bar{c} - \bar{c}) = 0, \quad (16)$$

where  $\sigma$  is the specific surface of the pore-throat ( $\sigma = 2/r$ ) or pore-body ( $\sigma = 3/R$ ) and  $\bar{w}$  the mean wall displacement over the cross section.

## 3. Core scale: pore network modelling

### 3.1. Presentation

Pore network modelling is a conceptual representation of a porous medium in which flow is determined without describing the exact morphology of the medium [7,28]. In this approach, the void space of the porous medium is simplified as a network of bonds (pore-throats) and nodes (pore-bodies) with an idealized geometry (cylindrical channel with a circular, square or triangular cross section). This distinction between pore-bodies and pore-throats and their simplified geometry makes complex problems easier to solve by using (semi-) analytical solutions.

The network can be a three-dimensional regular or irregular lattice structure (Fig. 1). For the former, the pore space is defined as a



cubic lattice where each pore-body is assumed to be accessible by six pore-throats of identical inscribed diameter (Fig. 1a). The aspect ratio between pore-body and pore-throat diameters is constant. This definition implies that pore-throats, which relate two pore-bodies, do not have a constant section and are defined by two diameters. The pore-throats diameters are randomly generated according to a given probability density function.

In order to construct a representative pore-network of a porous medium, the probability density function has to be chosen in order to reproduce some petrophysical parameters such as porosity that is calculated from the volume of the pore-bodies and pore-throats, and such as permeability which is calculated from pore-throats diameters and hydraulic lengths. In addition, according to [9], the formation factor and the capillary pressure curve have to be equal to those of the considered porous medium since they are essential to account for the structure of the porous medium. The choice of a compatible pore-throat size distribution is a key parameter to the construction of a representative pore-network using this cubic structure.

An alternative to the regular lattice pore-network has been recently developed using the real structure of the porous medium to get closer to the real medium geometry [33,38,44,50]. This method made tremendous progress with synchrotron computed micro-tomography which generates 3D data sets on the micrometer scale.

The first step of this method is to capture the exact 3D pore space of the porous medium. Therefore, a 3D image is extracted and reconstructed using X-ray micro-tomography, resulting into a grey level image. A threshold is chosen to distinguish between pores and rock. Then, the skeleton of the pore space is computed

using a hybrid algorithm combining thinning and distance map similar to [48]. Additionally, a pore space partitioning is performed to divide it into pore-bodies and pore-throats according to the conceptual description of the pore network model (Fig. 1b). Finally, geometric parameters are extracted from the 3D pore space images (see [50] for more details).

Using this schematization, simulations of multiphase flow displacement have been developed, yielding capillary pressure or relative permeability curves. The capillary pressure curve is obtained by simulating a quasi-static displacement. An increasing pressure is applied on the injected fluid while the pressure of the fluid in place is kept constant. During quasi-static displacements, viscous pressure gradients are negligible and the pressure of each phase is constant everywhere within the network. Evaluation of the saturation is detailed by Laroche and Vizika [28]. The absolute permeability of the network is deduced from Darcy's law when the network is fully saturated with a single phase. The two phase relative permeability curves are calculated at each step of the two-phase quasi-static displacements when capillary equilibrium is reached.

Since this methodology partly accounts for the physics of the flow and for the pore structure, it can be used to describe a large number of pores (several thousands of pores) with affordable computational resources. An analogous approach is developed here to address the reactive transport problem in the case of single phase flow in the limit of long times. Of course, the reactive fluid could be a brine rich in  $\text{CO}_2$ . The thermodynamic properties of the fluid such as its pressure and temperature are introduced by the dimensionless numbers  $Pe$  and  $PeDa$  which are modified since the surface reaction and the diffusion coefficient are modified.

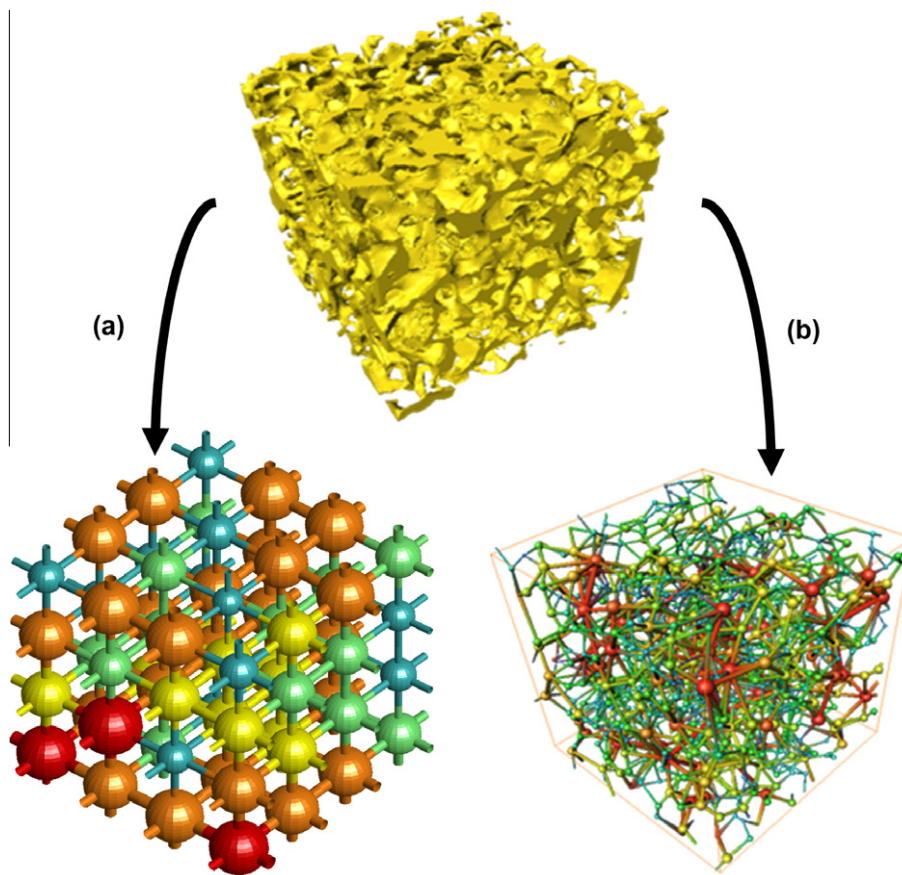


Fig. 1. Pore network models: (a) model reconstructed with a regular lattice in order to reproduce petrophysical properties of real porous media [9]; (b) model extracted from the micro tomography images in order to get the same structure as the real rock sample [50].

### 3.2. Concentration field computation

A parallel can be drawn between the resolution of the concentration field and the pressure field. In PNM, the pressure field is computed assuming that Poiseuille's flow is established in each pore-throat. This hypothesis allows us to define an equivalent hydraulic conductivity which connects pressure and flow rate. From mass balance in each pore-body of the network, a linear system can be written and solved by a classical conjugate gradient algorithm. Therefore, for given boundary conditions, the pressure field is deduced (see [28], for more details).

A comparable reasoning is used to solve the concentration field in the asymptotic regime (12). The reactive transport model is based on the resolution of the macroscopic one-dimensional reactive transport Eq. (11) where each coefficient can be determined for every channel using an analytical function depending on local flow and reaction regimes. This analytical function is provided by Algive et al. [4]. An analytical resolution of Eq. (11) in the asymptotic regime (13) is used to relate the concentration and the flux of particles at the pore-body/pore-throat interfaces. Then, mass balance is performed on each pore-body leading to a non-linear system solved by a classical Newton–Raphson method.

### 3.3. Determination of macroscopic parameters

The determination of the representative macroscopic parameters has received a lot of attention. One of the most commonly used solutions was introduced by Taylor [47] and Aris [5] for the determination of dispersion. This method called theory of moments was generalised and adapted to surface reactions for capillary tubes [42] and for any spatially periodic medium [43].

A combination of these two methods is used in the present paper and adapted to PNM. The macroscopic parameters of Eq. (1) are calculated assuming that an asymptotic regime is reached, i.e. that the concentration can be written as follows

$$c'(\mathbf{r}, t) \approx X_0(\mathbf{r}) \exp(-\lambda_0 t), \quad (17)$$

where  $\mathbf{r} \in \Omega_f$  is the position vector;  $X_0$  and  $\lambda_0$  are the first eigenfunction and the associate eigenvalue of the following eigenvalue problem [43]

$$\nabla \cdot (X\mathbf{v} - D\nabla X) - \lambda X = 0 \quad \text{in } \Omega_f, \quad (18a)$$

$$(X\mathbf{v} - D\nabla X) \cdot \mathbf{n} = \kappa X \quad \text{on } \Gamma, \quad (18b)$$

where  $X$  and  $\nabla X$  are periodic. Thus, the computation of  $c'$  (and of  $\bar{c}'$  by integration over the section of each channel) is equivalent to the full determination of  $X_0$  (respectively  $\bar{X}_0$ ) and  $\lambda_0$ . Note that the definition of  $\omega$  in Section 2.3 is equivalent to the definition of  $\lambda_0$  ( $\omega = \lambda_0$ ).

The mean effective reaction rate, velocity and dispersivity of a solute are defined according to [12] as

$$\bar{\gamma}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{M_0} \frac{dM_0}{dt}, \quad (19a)$$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{M}_1}{M_0} \right), \quad (19b)$$

$$\bar{D}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left( \frac{M_2}{M_0} - \left( \frac{\mathbf{M}_1}{M_0} \right)^2 \right), \quad (19c)$$

where

$$M_i = \int c' \mathbf{r}^i d^3 r, \quad i \in \{0, 1, 2\}.$$

The moment method was adopted by Zhang and Kang [51] to calculate the mean solute velocity and dispersion tensor from the concentration field obtained by lattice Boltzmann method.

In order to express these macroscopic parameters as functions of the local concentration field, the same rationale as [43] is applied. The solid is supposed to be spatially periodic, i.e. it can be generated by translations of the unit cell along the three axes. Therefore, the expression of the spatial moments can be split into an integral over the volume of the unit cell and a sum over the lattice points. The summation over the lattice points followed by the integration over the unit cell of (18) yields

$$\bar{\gamma}^* = \lambda_0, \quad (20a)$$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{\langle X_0 Y_0 \mathbf{v} + D(Y_0 \nabla X_0 - X_0 \nabla Y_0) \rangle}{\langle X_0 Y_0 \rangle}, \quad (20b)$$

$$\bar{D}^* = D \left( 1 + \frac{\langle X_0 Y_0 (\nabla \check{\mathbf{B}} \cdot \nabla \check{\mathbf{B}}) \rangle}{\langle X_0 Y_0 \rangle} \right), \quad (20c)$$

where  $\langle \cdot \rangle$  is the volume integral over the void space of the porous medium and  $\check{\mathbf{B}}$  is a vector field which depends on all the adjoint eigenfunctions  $Y_n$

$$\check{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + \sum_1^\infty \frac{\sigma_n}{\lambda_0 - \lambda_n} \frac{X_n(\mathbf{r})}{X_0(\mathbf{r})}, \quad (21)$$

with  $\sigma_n = \langle X_0 Y_n \mathbf{v} + D(X_0 \nabla Y_n - Y_n \nabla X_0) \rangle$ . These solutions are valid for any periodic representation of a porous medium. However, their computations are extremely time-consuming.

The PNM approach allows to perform some simplifications and to make progress in the analytic formulation of Eqs. (20) and (21). Indeed, each element of the studied network (pore-throats and pore-bodies) is assumed to reach its own asymptotic regime. Hence, the transversal profile of the local concentration can be considered as constant along an element. However, this profile depends on the pore-throat diameter and the dimensionless numbers  $Pe$  and  $PeDa$ . Thus, the local concentration can be decomposed into a transversal and a longitudinal profile noted  $p_0(\rho, \theta)$  and  $\bar{X}_0(z)$ , respectively, where  $\rho$  and  $\theta$  are the polar coordinates within the pore-throat  $l$ , and  $z$  is the longitudinal position in this channel (see Fig. 2). In other words, the local variations of the concentration can be written as

$$c(\mathbf{r}, t) = p_{0,l}(\rho, \theta) \bar{c}_l(z, t). \quad (22)$$

Thus, (17) implies

$$X_0(\mathbf{r}) = p_{0,l}(\rho, \theta) \bar{X}_{0,l}(z), \quad (23a)$$

$$Y_0(\mathbf{r}) = p_{0,l}(\rho, \theta) \bar{Y}_{0,l}(z), \quad (23b)$$

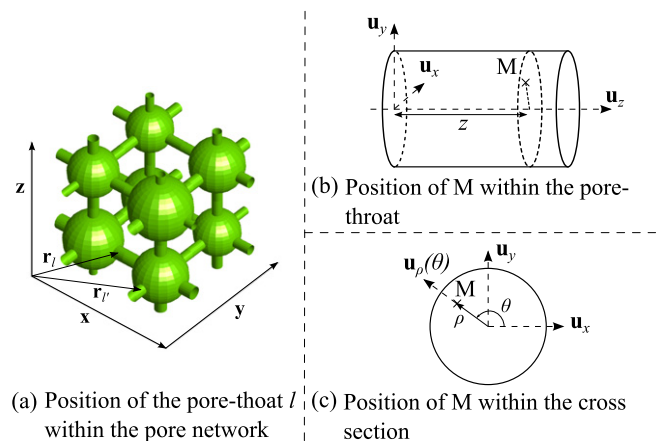


Fig. 2. Decomposition of the local position  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_l + z\mathbf{u}_z + \rho\mathbf{u}_\rho(\theta)$  of the point M using the cylindrical coordinates adapted to the pore network.

where  $\mathbf{r}$  is the local position in the porous medium. This position is expressed in terms of the cylindrical coordinates of the pore-throat  $l$  as  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_l + z\mathbf{u}_z + \rho\mathbf{u}_\rho(\theta)$  (see Fig. 2).

Two remarks can be done. First, a constant concentration is assumed within pore-bodies (perfect mixing assumption); thus, the notation (23) is still valid in this geometry. Second, the same transversal profile is used both for  $X_0$  and its adjoint solution  $Y_0$ ; indeed, the simplified geometry of the channel, makes the local problem self-adjoint [42].

Using this formalism, the macroscopic coefficients may be evaluated. In order to compute  $\bar{\gamma}^*$ , a mass balance over the whole network is performed. The integration of Eq. (11) over the porous medium yields

$$\frac{d}{dt} \left( S \int_{\text{element}} \bar{c}' dz \right) = \sum_{\text{network}} S \left[ v^* \bar{c} - D^* \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right]_{z=0}^{z=1} + \sum_{\text{network}} S \int_{\text{element}} \gamma^* \bar{c}' dz. \quad (24)$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{=(\bar{c}')} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{=0(\text{periodicity of the network})}$

In the asymptotic regime, Eqs. (17), (23a) and (20a) imply that the concentration can be written as

$$\bar{c}'(z, t) \approx \bar{X}_0(\mathbf{r}) \exp(-\bar{\gamma}^* t). \quad (25)$$

Then, substitution of (25) into (24) yields

$$\bar{\gamma}^* = \lambda_0 = \frac{\langle \bar{X}_0 \gamma^* \rangle}{\langle \bar{X}_0 \rangle}. \quad (26)$$

In order to compute the mean solute velocity and the dispersion, (23) is introduced into (20b) and (20c). According to [42], the pore scale coefficients, introduced in (11), can be expressed as functions of the transverse concentration profile  $p_0$

$$\mathbf{v}^* = \frac{\int_S p_0^2 \mathbf{v} d^2 S}{\int_S p_0^2 d^2 S}, \quad (27a)$$

$$D^* = D \left( 1 + \frac{\int_S p_0^2 (\mathbf{t} \nabla \mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{B}) d^2 S}{\int_S p_0^2 d^2 S} \right). \quad (27b)$$

Finally, using (23) and (27) in (20), the macroscopic coefficients  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  and  $\bar{D}^*$  can be expressed analytically as

$$\bar{\gamma}^* = \frac{\langle \bar{X}_0 \gamma^* \rangle}{\langle \bar{X}_0 \rangle}, \quad (28a)$$

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{\langle \bar{X}_0 \bar{Y}_0 \mathbf{v}^* + D (\bar{X}_0 \nabla \bar{Y}_0 - \bar{Y}_0 \nabla \bar{X}_0) \rangle}{\langle \bar{X}_0 \bar{Y}_0 \rangle}, \quad (28b)$$

$$\bar{D}^* = D \left( 1 + \frac{\langle \bar{X}_0 \bar{Y}_0 D'' \rangle}{\langle \bar{X}_0 \bar{Y}_0 \rangle} \right), \quad (28c)$$

where  $D'' = (D^*/D - 1)$  is a corrective term for dispersion on the pore scale.

Two parameters  $\bar{X}_0$  and  $\bar{Y}_0$  are involved in the computation of  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  and  $\bar{D}^*$ .  $\bar{X}_0$  is determined from the concentration field (25) and the first eigenfunction of the adjoint problem  $\bar{Y}_0$  can be solved in the same way as  $\bar{X}_0$  by inverting the direction of the flow [35].

### 3.4. Variation of petrophysical parameters

A dimensionless formulation of (16) implies

$$\frac{\partial d'}{\partial t'} = Pe Da^\dagger \bar{X}_0, \quad (29a)$$

$$\text{with } Pe Da^\dagger = \frac{\gamma^* l_c}{\sigma D}, \quad (29b)$$

where  $d'$  is the dimensionless diameter. Within an element (pore-body/pore-throat) of the network, the concentration  $\bar{c}'$  (and *a fortiori*  $\bar{X}_0$ ) varies with the local position  $z$  (11). Thus, the local deformation of this element should also depend on the local position  $z$  (29). However, in order to preserve the shape of each element, the deformation induced by reaction is supposed to be uniform in the element and controlled by its mean concentration.

The evolution of the geometry due to reaction is computed through an iterative process based on porosity modifications as detailed in Fig. 3. For a given initial pore-network, the flow field is determined in step 1 for an arbitrary pressure difference between inlet and outlet, using the classical pore network approach of one phase flow [28] as explained in 3.2. Then, the porosity and the permeability of the network are calculated as well as the mean interstitial velocity. In step 2, the pressure difference which is directly related to the average velocity through Darcy equation, is adjusted to match the imposed  $Pe$ . From the analytical formulation provided by Algive et al. [4], the pore scale transport coefficients  $\gamma^*$ ,  $v^*$  and  $D^*$  defined in (11) are determined for each element of the network in step 3. In step 4, the concentration field is solved according to the methodology exposed in Section 3.2 and it provides  $X_0$ . In order to compute  $Y_0$ , step 4 is repeated with a flow field corresponding to  $-Pe$ . Once  $X_0$  and  $Y_0$  fields are computed, the macroscopic coefficients  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\mathbf{v}}^*$  and  $\bar{D}^*$  are determined in step 5 by (28). Then, in step 6, the evolution of the geometry is taken into account and a new pore-network is obtained. The time step (29) is adjusted in order to obtain small and controlled evolutions of the porosity. These steps can be iterated (step 7).

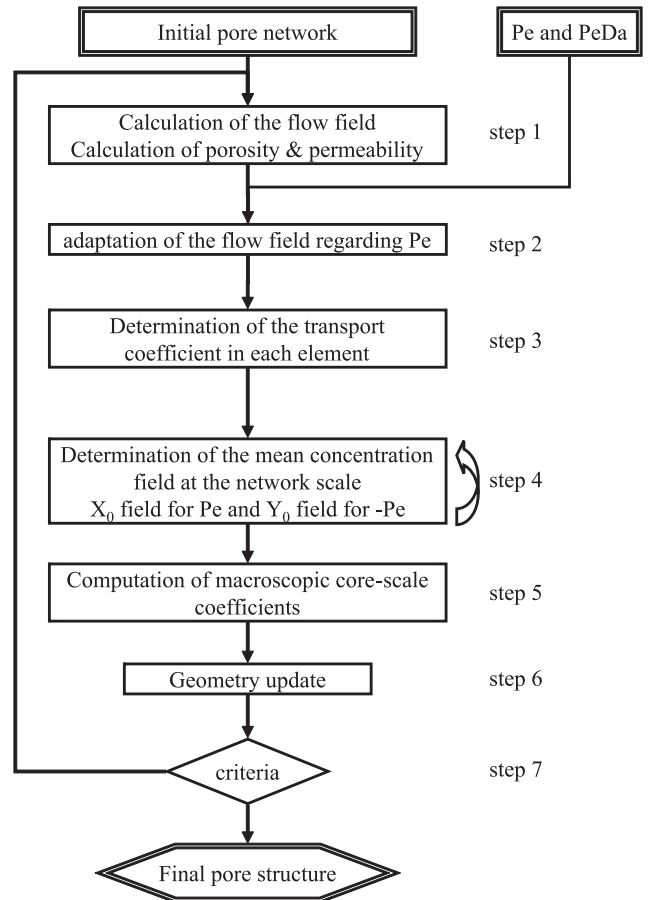


Fig. 3. General diagram of the reactive transport solved using pore network modelling.

At the end of the simulation, porosity–permeability curves as well as the macroscopic coefficients on the core scale are deduced from the evolution of the pore-network.

**4. Reservoir scale: integration in a reservoir simulator**

Reservoir simulators usually use three distinct modules to solve reactive transport in porous media, namely a flow solver, a geochemistry reactor and a reactive transport module which uses information from the two others. The reservoir simulator used in this paper is a research code designed by *IFP Energies nouvelles* to study CO<sub>2</sub> storage processes from the well to the basin scale named CO<sub>2</sub> Reservoir Environmental Simulator (COORES).

With structured or unstructured grids, COORES simulates multi-component, three-phase and 3D fluid flow in heterogeneous porous media. Molar conservation equations are based on the classical advective–diffusive equation (and similar to (11))

$$\frac{\partial \bar{c}_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{c}_s \bar{\mathbf{v}}_s^* - \bar{\mathbf{D}}_s^* \cdot \nabla \bar{c}_s) + \bar{\gamma}_s^* (\bar{c}_s - \tilde{c}_s) = 0, \tag{30}$$

where  $\bar{c}_s$  is the mean concentration of the solute  $s$  in each cell of the reservoir model;  $\tilde{c}_s$  is the equilibrium concentration of the solute  $s$ ,  $\bar{\gamma}_s^*$  the equivalent volume reaction rate,  $\bar{\mathbf{v}}_s^*$  the mean effective velocity and  $\bar{\mathbf{D}}_s^*$  the effective dispersion of the solute. These equations are solved with a fully coupled system linearised by a Newton approach.

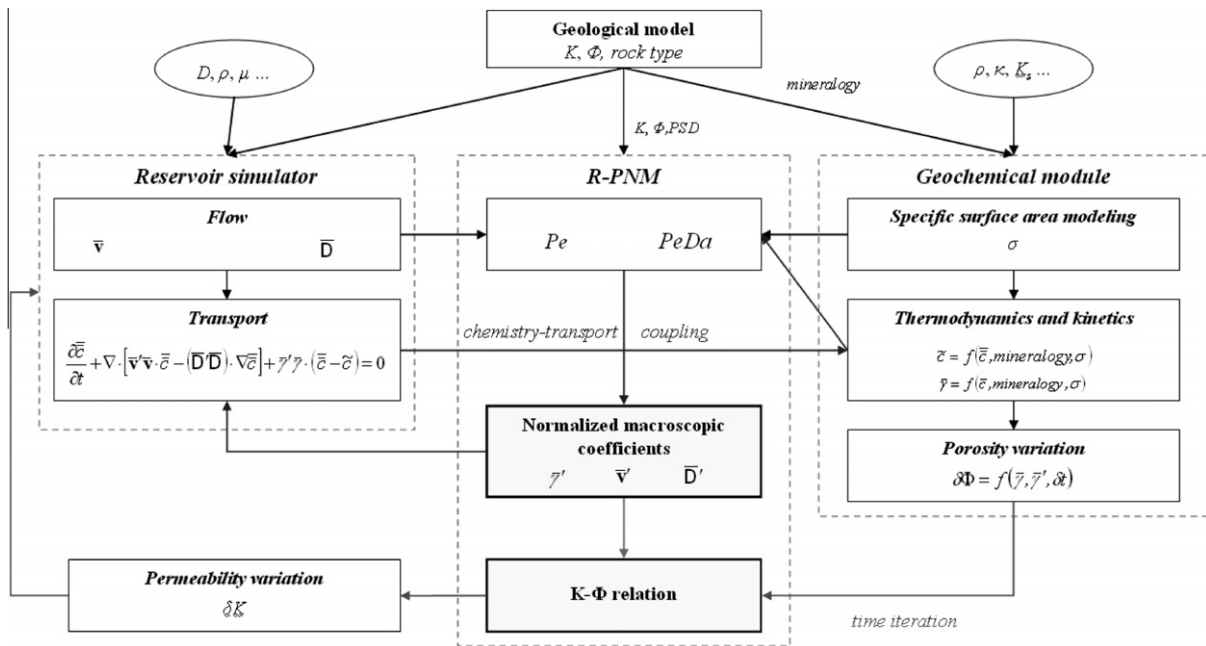


Fig. 4. Integration of output data obtained by pore network modelling in a reservoir simulator to solve reactive transport [2].

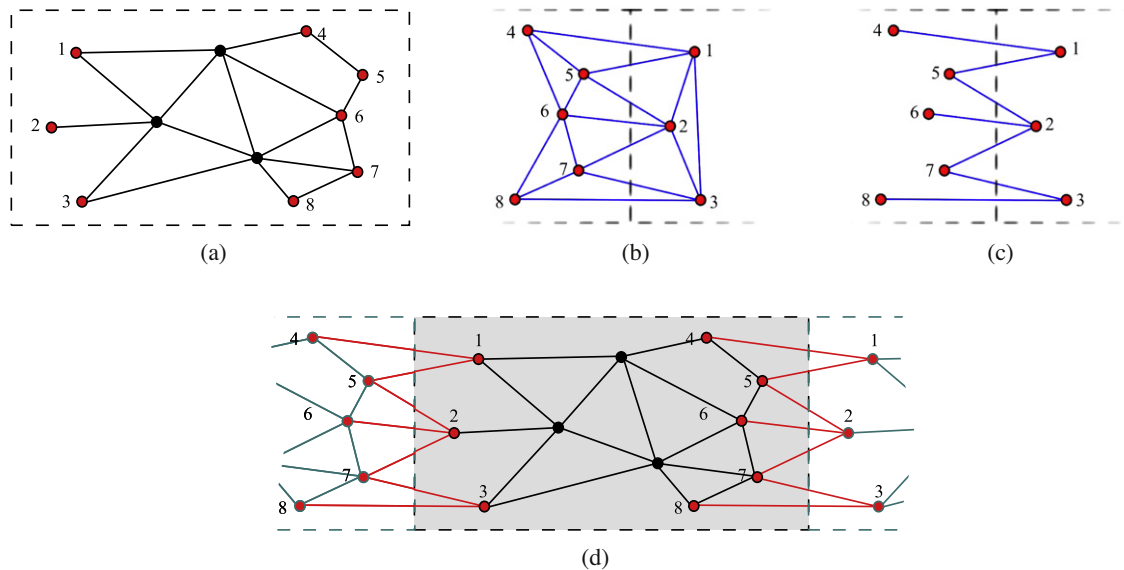


Fig. 5. 2D illustration of the construction of a spatially periodic network along one direction. (a) Pore-bodies selection at the boundary faces; (b) edges of the Delaunay triangulation; (c) selected channels for the periodic connection; (d) final spatially periodic network (in gray).

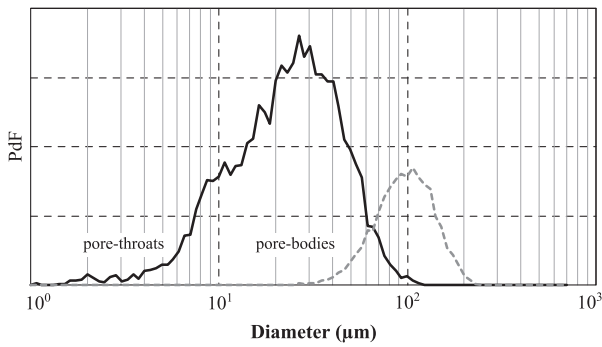


Fig. 6. Probability density function for the repartition of pore-bodies and pore-throats diameters in the network.

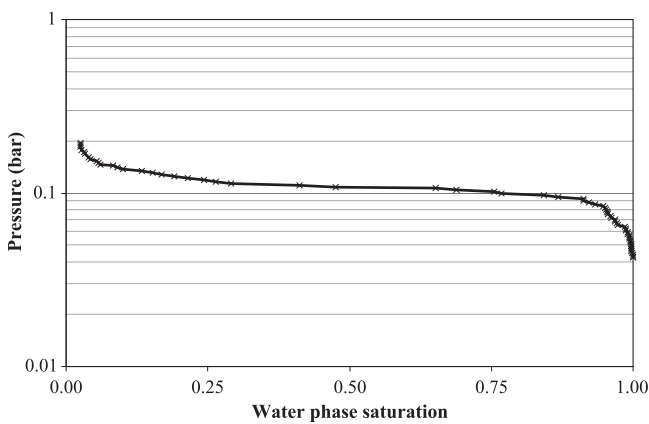


Fig. 7. Simulation of gas injection within the network using the quasi static multiphase displacement introduced in Section 3.1.

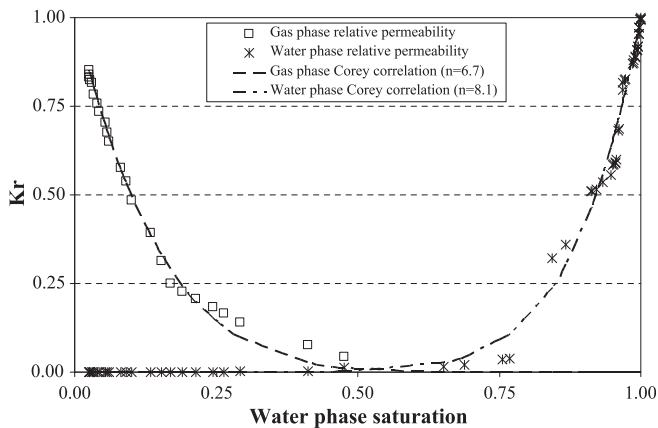


Fig. 8. Simulation of relative permeability measurements during a drainage invasion of gas and the corresponding Corey correlations [13].

Within a unique phase, volumetric reactions are often computed by evaluating an equivalent kinetic reaction in reservoir conditions. In order to take the mineralogy changes into account, the transport model is coupled with a geochemistry reactor called Arxim (developed by *Ecole des Mines de Saint Etienne*). Besides, a reaction between fluid and mineral phases is likely to induce geometry variations in the porous medium. The porosity variations due to the reaction are evaluated by the geochemical module [17] which uses a 0D fluid-rock interaction numerical model [29]. Nevertheless, when surface reaction is present (dissolution,

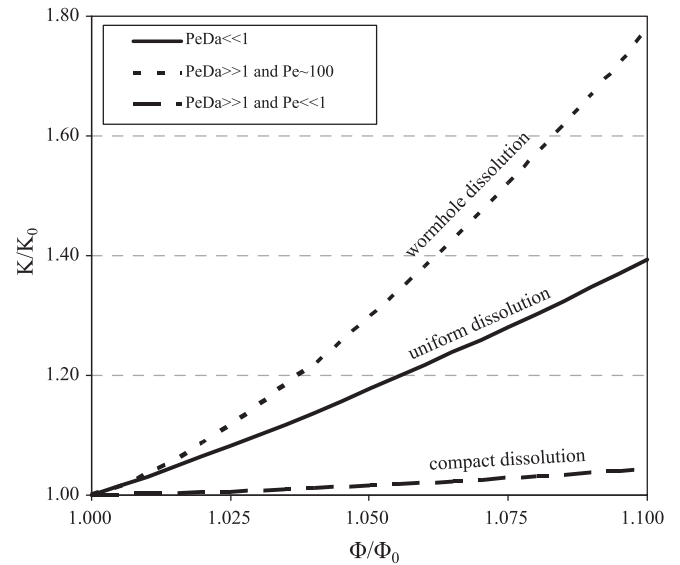


Fig. 9. Porosity-permeability evolution through the three different dissolution regimes.

deposition or adsorption), the solute repartition within the pore space cannot be directly deduced from the fluid velocity field as explained in Section 1.

In order to account for all reactive transport phenomena, three softwares should be coupled, namely a reservoir simulator, a geochemical module and a reactive pore network modelling module. This coupling is illustrated in Fig. 4. First, for each reservoir cell, the dimensionless numbers  $Pe$  and  $PeDa$  are calculated according to (9). The former is derived from the velocity field calculated by the reservoir simulator. The latter is derived from the reaction kinetics calculated by the geochemical module. Then, these numbers can be integrated into PNM as input parameters in order to compute reservoir scale parameters and  $K$ - $\Phi$  curves. Finally, the reactive transport equation on the reservoir scale (1) can be solved using the pre-existing geochemistry-transport coupling.

The PNM could have been integrated as a module called by the reservoir simulator – it is actually the case for the geochemical module –, but it would have been too expensive computationally. As an alternative, tables of dimensionless macroscopic coefficients are generated as functions of  $Pe$  and  $PeDa$  for a Representative Elementary Volume (REV) of each rock-type involved in the geological model.

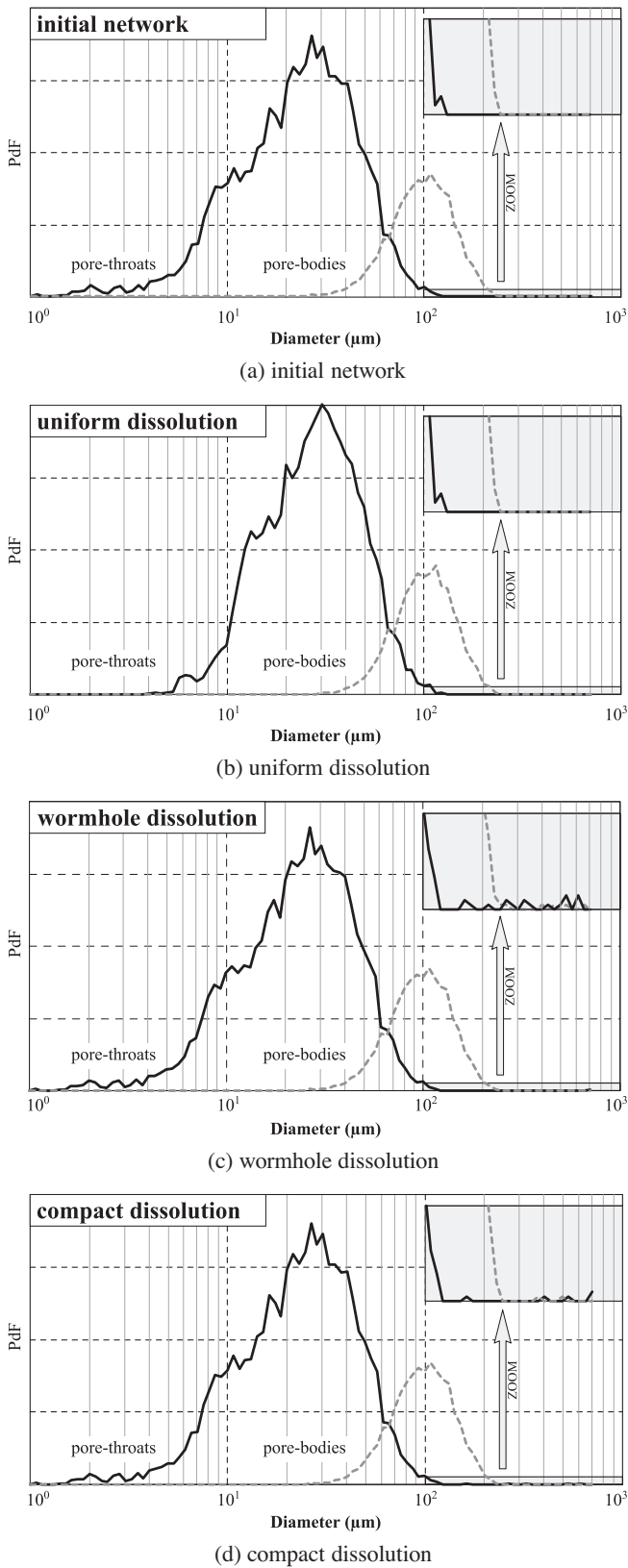
The  $K$ - $\Phi$  relationship which is obtained from the PNM simulation, can be implemented in the reservoir simulator as polynomial regressions. The polynomial coefficients can be given as input tables depending on  $Pe$  and  $PeDa$ .

## 5. Applications

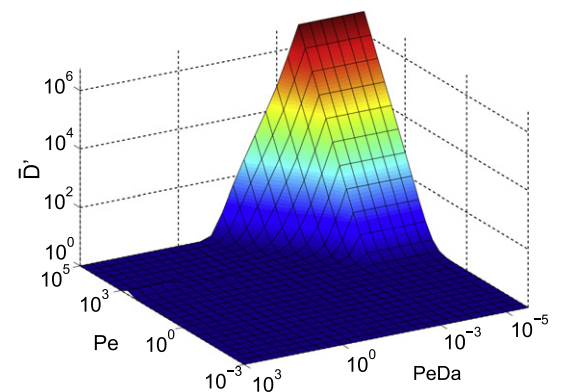
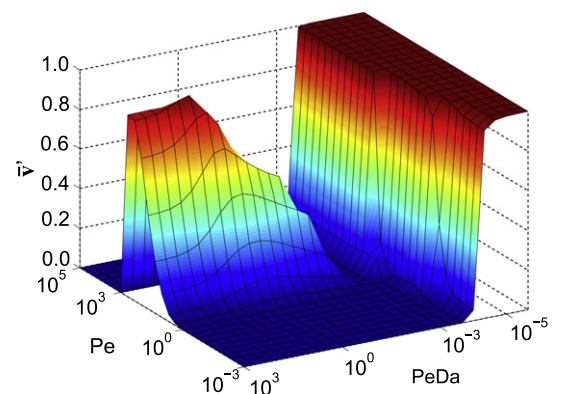
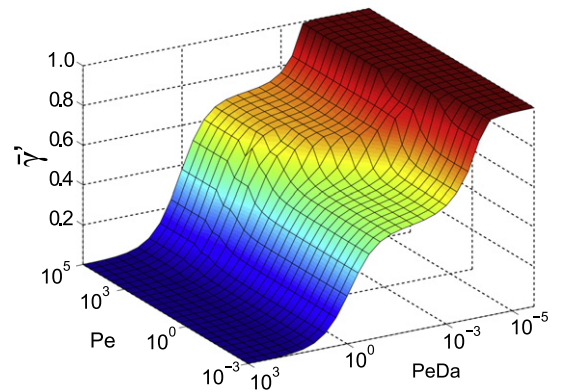
### 5.1. Core characterisation

In this section, the reactive flow modelling using the PNM approach is applied to an irregular 3D pore-network that is extracted from micro tomography images. This method has the peculiarity to distinguish between pore-bodies and pore-throats by using an equivalent hydraulic length for pore-throats [50]. This criterion makes the building of the network easier.

Nevertheless, the reconstructed network does not account for connectivity at the boundaries of the scanned volume. However, to apply the method developed in Section 3 and to determine the concentration repartition in the asymptotic regime as well as the



**Fig. 10.** Probability density functions Pdfs of the pore-bodies and the pore-throats in (a) the initial network and in the final network subject to the dissolution (Fig. 9) for (a)  $PeDa \ll 1$ , (b)  $PeDa \gg 1$  and  $Pe \approx 100$  and (c)  $PeDa \gg 1$  and  $Pe \ll 1$ .



**Fig. 11.** Evolution of dimensionless reservoir macroscopic coefficients depending on  $Pe$  and  $PeDa$  with no geometry modification.

**Table 1**  
Mineralogical model of the synthetic reservoir.

	Calcite	Kaolinite	Silica	Zeolite
Proportion	0.1%	33.3%	33.3%	33.3%

macroscopic coefficients, one of the most important conditions to satisfy is a spatially periodic void space. The periodic boundary connections are created in four steps, summarized in Fig. 5. First, the pore-bodies that belong to boundary faces are selected (Fig. 5a). The pore-bodies of each face are linked to the pore-bodies of the opposite boundary face (Fig. 5b) using a 3D Delaunay triangulation [6]. The created links between pore-bodies that belong to the same boundary face are removed (Fig. 5c) and the number of the remaining links is reduced to match the coordination number distribution of the network. Finally, the geometric properties (length and diameter) of the created links are taken from existing channels which are randomly chosen inside the network (Fig. 5d). Thus, boundary connections only slightly modified the properties of the original network. Finally, the geometric properties (length and diameter) of the created connections are taken from existing channels which are randomly chosen inside the network.

The studied network is extracted from an outcrop sample of Fontainebleau sandstone. It consists of 4600 pore-bodies and 17,000 pore-throats representing a sample of approximately 1 cm across. Fig. 6 shows the pore-bodies and the pore-throats distribution obtained by image analysis of the considered sample. The mean pore-bodies and pore-throats diameters are equal to 80  $\mu\text{m}$  and 25  $\mu\text{m}$ , respectively. The calculated porosity, permeability and formation factor are equal to 12.3%, 630 mD and 49, respectively. These petrophysical properties are representative of an homogeneous Fontainebleau sandstone [53]. Thus, the used network can be considered as a representative elementary volume (REV).

In this work, only the pore structure of the Fontainebleau sandstone is taken into account. The mineralogy of the grains is introduced as input data by fixing the intrinsic rate constant  $\kappa$  (i.e.  $PeDa$ ). For simplicity, the chemical interaction at the fluid-rock interface is modeled by a constant  $\kappa$ . A heterogeneous distribution of  $\kappa$  can also be taken into account.

The gas/water capillary pressure and relative permeability curves are calculated for the considered pore-network (Figs. 7 and 8). These data are obtained by simulating a gas invasion in the network initially fully saturated with water (primary drainage process). The relative permeability curves approximatively follow the well-known Corey correlation [13] with an exponent equal to 6.7 and 8.1 for gas and water, respectively. These multiphase flow properties calculated on the core scale will be used in Section 5.2 as input data on the reservoir scale.

Then, the pore-network is subjected to dissolution under various conditions, reflected by the dimensionless numbers  $Pe$  and  $PeDa$ . Porosity and permeability are simulated. The new pore-network is deduced from the growth of the pore-bodies and pore-throats (29) at each step.

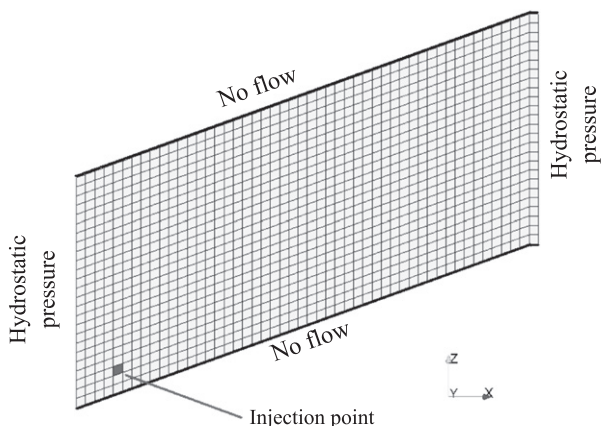


Fig. 12. Geometry of the synthetic reservoir field.

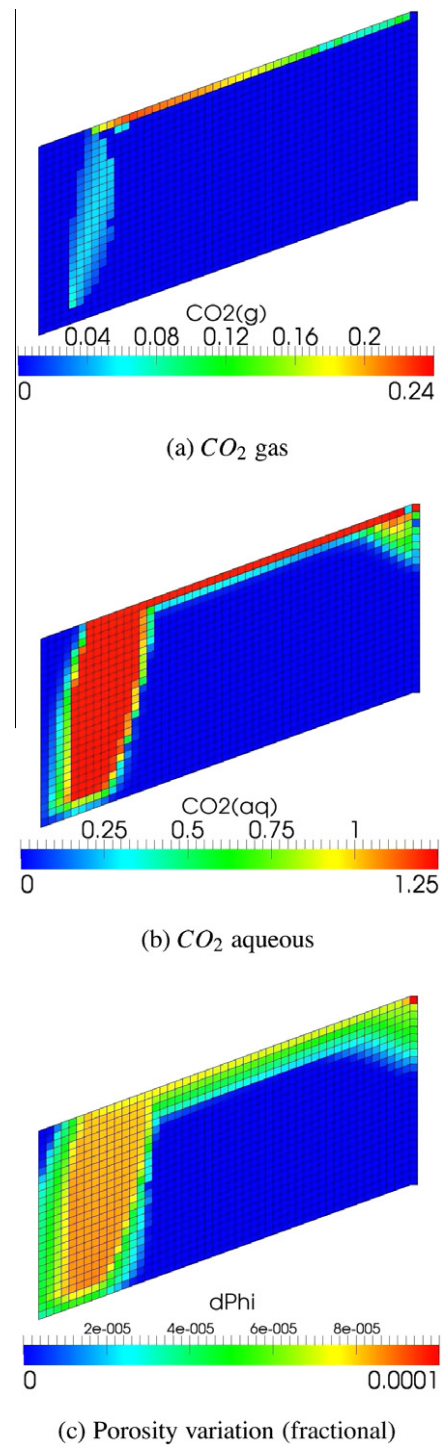


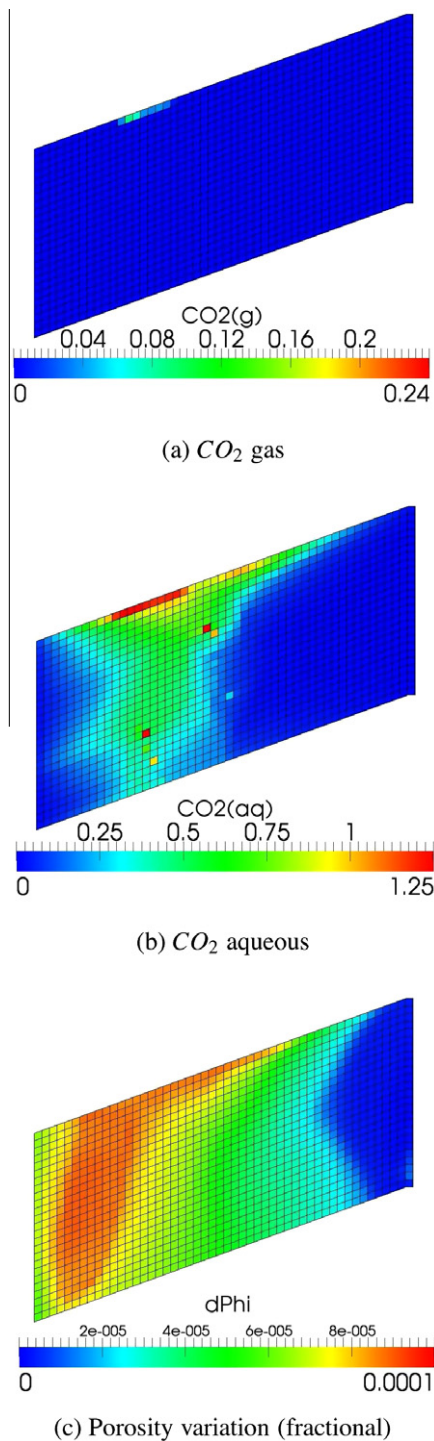
Fig. 13. Repartition of  $\text{CO}_2$  as a gas phase (a) or dissolved in brine (b) and impact on the reservoir porosity (c). Data are  $\bar{\gamma}' = \bar{\nu}' = \bar{D}' = 1$ .

Fig. 9 shows the evolution of permeability versus the porosity of the pore-network. Three families of  $K-\Phi$  laws can be found depending on the localization of the mass transfer in the pore-network.

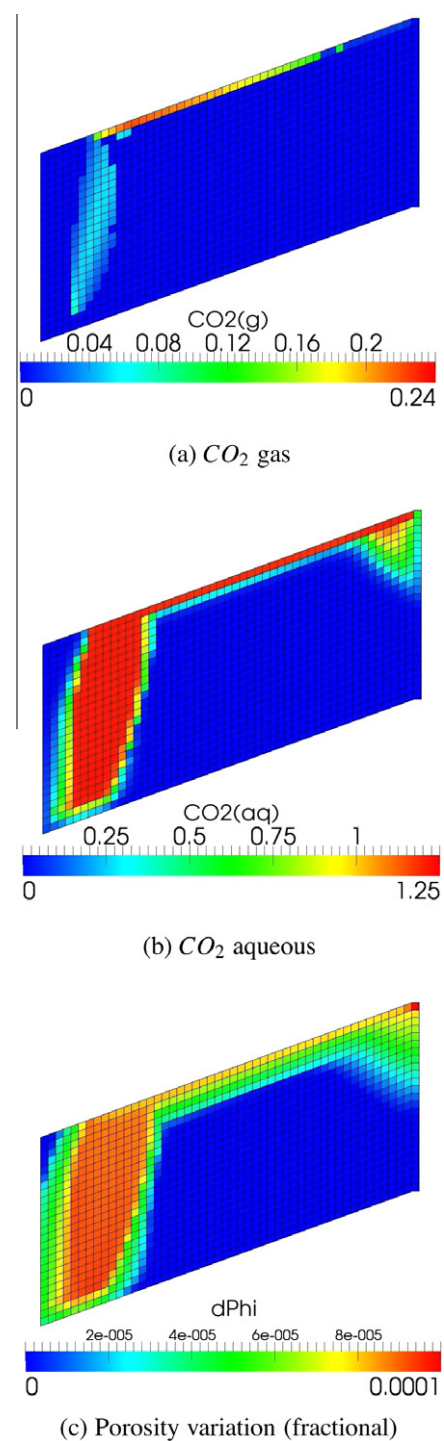
- Uniform dissolution which occurs when reaction is slow compared to diffusion. This case is characterized by  $PeDa \ll 1$ , whatever the value of  $Pe$ . In such a reaction limited regime, the chemical disequilibrium is uniform over the whole pore network and this explains the uniform dissolution pattern.

- Dissolution limited to the greatest pore-bodies which occurs when diffusion is the limiting factor. This regime is characterized by  $PeDa \gg 1$  and  $Pe \ll 1$ , i.e. diffusion is slow compared to reaction, but remains fast compared to flow. In such a case, disequilibrium is maintained in the greatest elements (pore-bodies). The observed permeability variations are relatively small compared to uniform dissolution because the contribution of the pore-bodies to permeability is negligible compared to the one of pore-throats.

- Reaction occurring along the main flow paths when the flow rate of the fluid and the reaction kinetic are high enough, i.e.  $Pe > 1$  and  $PeDa \gg 1$ . In this regime, the chemical disequilibrium is no longer restrained to large elements. It is transported out of pore-bodies through the flow paths. Thus, dissolution occurs preferentially along flow paths and yields permeability variations larger than for uniform dissolution (Fig. 9). This last case can be associated to the well known process called worm-holing [14,19].



**Fig. 14.** Repartition of  $CO_2$  as a gas phase (a) or dissolved in brine (b) and impact on the reservoir porosity (c). Data are  $\bar{v} = 0.01$  and  $\bar{\gamma} = \bar{D} = 1$ .



**Fig. 15.** Repartition of  $CO_2$  as a gas phase (a) or dissolved in brine (b) and impact on the reservoir porosity (c). Data are  $\bar{D} = 10$  and  $\bar{\gamma} = \bar{v} = 1$ .



Fig. 10 shows the pore-bodies and pore-throats probability densities of the dissolved network, after 10% evolution of the porosity (final steps of Fig. 9). Fig. 10b shows that for uniform dissolution, as expected, the initial shape of the pore-bodies/throats distributions are moved slightly to larger diameters. Except for a very few large pore-bodies and pore-throats, Figs. 10c and 10d show that the non uniform dissolution conserves the general shape of the pore-bodies/throats distributions. From the permeability evolution (Fig. 9), dissolved elements are located on the flow path for the compact dissolution and along the flow path for the wormhole dissolution.

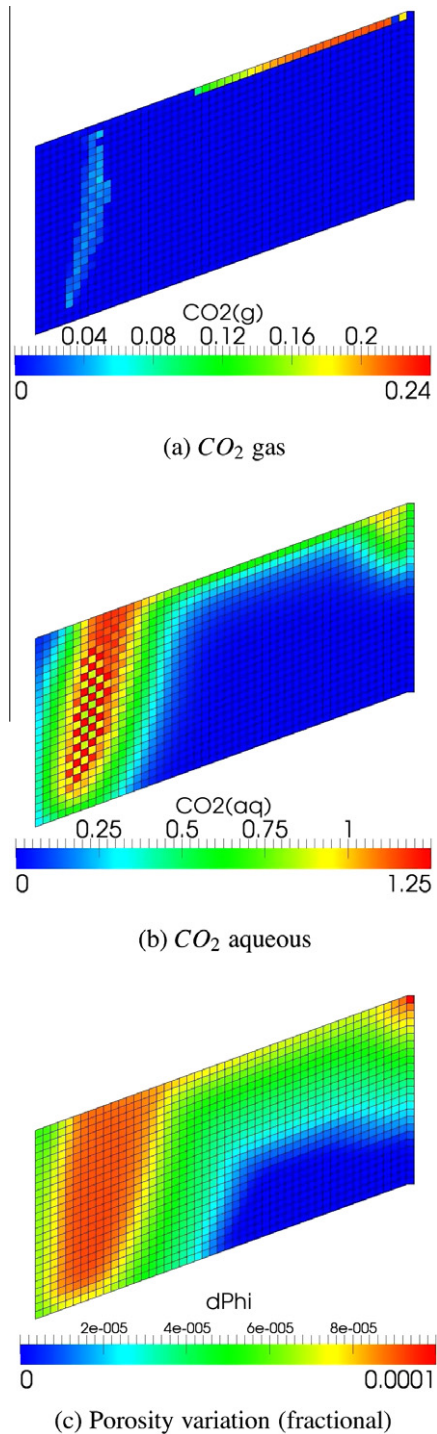


Fig. 16. Repartition of CO<sub>2</sub> as a gas phase (a) or dissolved in brine (b) and impact on the reservoir porosity (c). Data are  $\bar{D}' = 1000$  and  $\bar{\gamma}' = \bar{\nu}' = 1$ .

Figs. 11a–c show the three macroscopic coefficients  $\bar{\gamma}^*$ ,  $\bar{\nu}^*$  and  $\bar{D}^*$  normalized by the apparent reaction rate for perfect mixing, by the mean interstitial velocity of the fluid and by the molecular diffusion, respectively. These coefficients, noted  $\bar{\gamma}'$ ,  $\bar{\nu}'$  and  $\bar{D}'$ , are calculated as functions of  $Pe$  and  $PeDa$  before any modification of the pore network geometry.

The previous differences between the dissolution regimes can be observed in Fig. 11b which represents  $\bar{\nu}'$  as a function of  $Pe$  and  $PeDa$ . During uniform dissolution, the concentration is roughly the same in the whole network and the solute and fluid velocities are identical. However, when the repartition of solute changes inside the network,

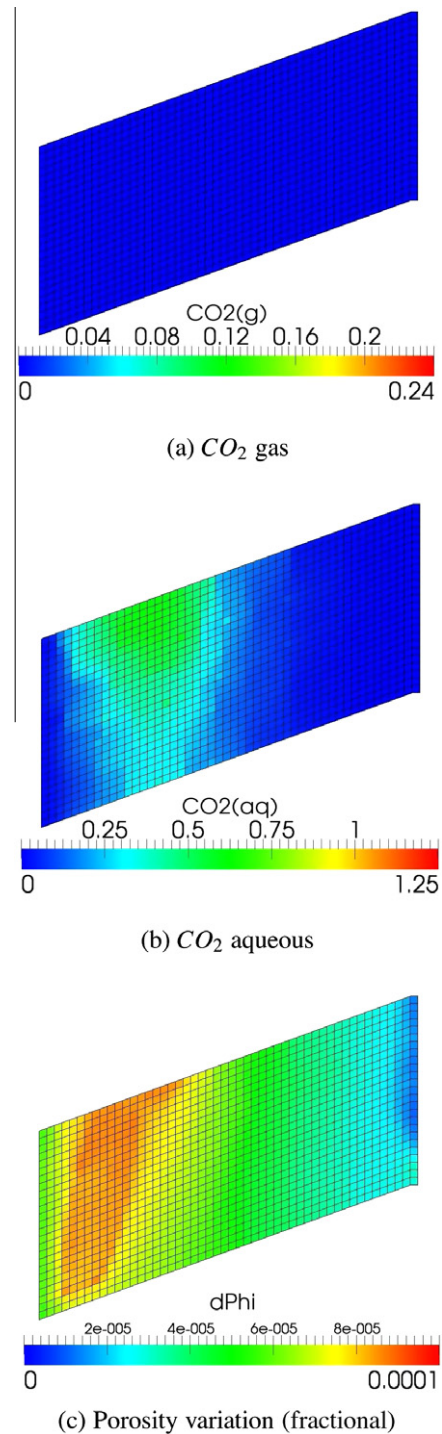


Fig. 17. Repartition of CO<sub>2</sub> as a gas phase (a) or dissolved in brine (b) and impact on the reservoir porosity (c). Data are  $\bar{\nu}' = 0.01$ ,  $\bar{D}' = 10$  and  $\bar{\gamma}' = 1$ .

the mean solute velocity also changes. For reactions limited to the greatest pore-bodies (also called “compact” reactions by Daccord et al. [14] because a limited area is influenced by reaction), the mean solute velocity is close to zero because velocity in pore-bodies is negligible compared to diffusion (perfect mixing assumption). Finally, an acceleration of the mean solute velocity is observed for high reaction kinetics and a specified flow rate ( $Pe$  around 100). This specified regime for wormholing processes was observed experimentally by Golfier et al. [20] who provide a  $Pe$ – $PeDa$  diagram of dissolution patterns which is confirmed by our numerical results. Moreover, these three dissolution regimes have also been observed in the pore-scale simulations of dissolution and precipitation in porous media based on a lattice Boltzmann method [24].

## 5.2. Synthetic case on the reservoir scale

These macroscopic parameters obtained from pore-to-core upscaling are implemented as input data in a reservoir simulator to evaluate their effect during  $CO_2$  sequestration. A synthetic 2D reservoir is chosen as an example. It takes the form of an homogeneous aquifer with a  $20^\circ$  dip whose top is at a 1000 m depth. A no flow condition is imposed on the lower and upper boundaries whereas hydrostatic pressures are applied on the upstream and downstream boundaries. Porosity and permeability are set in each grid-block to 35% and 2D, respectively. The temperature and the pressure of the reservoir are around  $35^\circ C$  and 120 bar, respectively. The mineralogy is chosen from a typical sandstone reservoir (cf. Table 1). The reservoir simulations are performed on a lattice of  $50 \times 25$  cubic cells with the following scenario: (i)  $CO_2$  is injected from the bottom of the well (Fig. 12) at in situ conditions during 15 normalized time steps followed by (ii) a storage of 135 normalized time steps. The simulation are equivalent to a 2 years injection followed by a storage of 1000 years in a reservoir of 2.5 km layer and 5 km length (cells dimensions  $100 \times 100 \times 100$  m) with an injection flow rate at in situ conditions of  $6 \text{ m}^3$  per day.

A first simulation of  $CO_2$  injection is performed with dimensionless macroscopic coefficients equal to one. This case is considered as a reference to evaluate the influence of macroscopic coefficients. As shown in Fig. 13a through gas saturation repartition, the gas phase ( $CO_2$ ) remains localized. In the following, the macroscopic coefficients calculated by the core-scale approach are taken into account for cells that contain only one-phase (brine with dissolved  $CO_2$ ) which is a large majority of the studied area. The repartition of dissolved  $CO_2$  in brine is shown in Fig. 13b and rock dissolution due to the acidification of brine can be visualized through porosity variations in Fig. 13c. The accumulation of dissolved  $CO_2$ , localized at the top right corner of the reservoir (Figs. 13c–16c), is due to the boundary effect. The hydrostatic pressure condition induces streamlines that leads to this distribution of dissolved  $CO_2$ .

Fig. 14 deals with a mean solute velocity divided by 100 compared to the fluid one ( $\bar{v}' = 0.01$ ). In such a case, diffusion becomes predominant over convection. It explains the large spreading of aqueous  $CO_2$  (Fig. 14b) and the spatial porosity variations (Fig. 14c). In Fig. 15, the dispersion coefficient is increased by one order of magnitude ( $\bar{D}' = 10$ ); no difference with Fig. 13 is noticeable. It is because convection is still dominant compared to dispersion. Thus, dispersion increases. Two other orders of magnitude ( $\bar{D}' = 1000$ ) are necessary to see an influence of dispersion on the concentration field. In this case, convection is still dominant (presence of a plume of  $CO_2$  in Fig. 16), but because of diffusion the boundaries are blurred compared to Fig. 15. The localized discontinuities of the dissolved  $CO_2$ , as well as the checker boarder pattern observed in Figs. 14b and 16b, are due to local non-convergence of the geochemistry reaction module. This may vanish using an enhanced convergence criterion. Nevertheless, this does not change the main findings of the reservoir simulations.

In Fig. 17, both convection and dispersion are modified ( $\bar{v}' = 0.01$  and  $\bar{D}' = 10$ ). The solute spreads over the whole system and it induces an almost uniform dissolution as shown in Fig. 17c. Concentration fields and porosity variations are really different when compared to an equivalent dispersion term and no modification of macroscopic velocity (Fig. 15).

Hence, large variations of both  $CO_2$  concentration and porosity (Figs. 14–17) are observed depending on the used values of the effective velocity  $\bar{v}^*$  and dispersion  $\bar{D}^*$ . Because of the strong coupling between solute repartition on the reservoir scale and the macroscopic coefficients, it is essential to improve the computations of those coefficients.

## 6. Conclusions

We developed a multi-scale upscaling method that takes into account pore, core and reservoir scales to simulate reactive transport. We showed how to determine the three phenomenological coefficients of transport and the porosity/permeability relationship at core scale and how to use them in macroscopic simulations. The pore scale heterogeneities are taken into account by an explicit representation of pore volume extracted from micro tomography images. The reactive transport equation is solved between nodes of the network. The effective transport properties, at the core scale, are determined using PNM. These properties are used as input data for field scale simulation. At this scale, the grid-block properties are determined (at sub-grid) by the PNM simulations. Of course, a sub-grid with different petrophysical properties and grid-block of different rock-types can be handled.

The dimensionless numbers dependency of the reactive transport properties is predicted on core scale for single-phase flow in the limit of long times. The results are related to the three dissolution regimes highlighted in the literature. It has been observed that the mean reactive solute velocity and dispersion can vary up to one order of magnitude compared with the tracer values because of the pore scale solute concentration profile due to the surface reactions. As for the reactive apparent coefficient, when kinetics is limited by mass transfer, it can decrease by several orders of magnitude compared to the case of perfect-mixing.

The field scale behavior of a reactive solute is influenced by small-scale transport properties. This is demonstrated by a synthetic 2D reservoir simulations where very different  $CO_2$  plume spreading patterns are observed depending if the surface-reaction specificities, at core scale, are taken into account or not. The prediction of field scale simulations can be improved by using relevant core scale transport properties of reactive flow for each rock-type and reactive flow regime.

The present workflow can be improved by an intermediate upscaling from core to sub-grid scales and by taken into account the impact of a surface reaction at reservoir scale through a dynamic computation of macroscopic coefficients and of porosity/permeability laws for each cell of the reservoir model depending on the values of  $Pe$  and  $PeDa$  in these cells.

## Acknowledgements

The authors are grateful to Auffray B. and Trenty L. for their assistance and their valuable comments.

## References

- [1] Adler PM. Porous media: geometry and transport. Boston (USA): Butterworth-Heinemann; 1992.
- [2] Algive L, Békri S. Method of optimizing the injection of a reactive fluid into a porous medium, US20110082678A1, 2011.
- [3] Algive L, Békri S, Robin M, Vizika O. Reactive Transport: Experiments and Pore Network Modelling. In: SCA.

- [4] Algive L, Békri S, Vizika O. Pore-network modeling dedicated to the determination of the petrophysical-property changes in the presence of reactive fluid. *SPE J* 2010;15:618–33.
- [5] Aris R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc Roy Soc Lond* 1956;A235:67–77.
- [6] Barber CB, Dobkin DP, Huhdanpaa H. The quickhull algorithm for convex hulls. *ACM Trans Math Software* 1996;22:469–83.
- [7] Békri S, Laroche C, Vizika O. Pore-network models to calculate transport properties in homogeneous and heterogeneous porous media. In: *Computational Methods in, Water Resources*, 2002. p. 1–8.
- [8] Békri S, Thovert JF, Adler PM. Dissolution of porous media. *Chem Eng Sci* 1995;50:2765–91.
- [9] Békri S, Vizika O. Pore-network modeling of rock transport properties: application to a carbonate. In: *Society of Core Analysts*, 2006. p. 2006.
- [10] Bhat S. Permeability modification of diatomite during hot fluid injection. *SPE Western Regional Meeting*; 1998.
- [11] Blunt M, Zhou D, Fenwick D. Three-phase flow and gravity drainage in porous media. *Transp Porous Med* 1995;20:77–103.
- [12] Brenner H. Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media. *Phil Trans Roy Soc Lond* 1980;A297:81–133.
- [13] Corey A. The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Prod Mon* 1954;19:38–41.
- [14] Daccord G, Lietard O, Lenormand R. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid – II. Convection vs reaction, behavior diagram. *Chem Eng Sci* 1993;48:179–86.
- [15] van Dijke M, Sorbie K. Pore-scale network model for three-phase flow in mixed-wet porous media. *Phys Rev E* 2002;66:1–14.
- [16] Fatt I. The network model of porous media. *Trans AIME* 1956;207:144–81.
- [17] Garcia B, Beaumont V, Perfetti E, Rouchon V, Blanchet D, Oger P, et al. Experiments and geochemical modelling of CO<sub>2</sub> sequestration by olivine: Potential, quantification. *Appl Geochem* 2010;25:1383–96.
- [18] Gingold R. Smoothed particle hydrodynamics-theory and application to non-spherical stars. *Monthly Notices of the Royal*; 1977.
- [19] Golfier F. Dissolution des roches carbonatées par injection d'acide. Institut National Polytechnique de Toulouse: Thesis/dissertation; 2001.
- [20] Golfier F, Zarcone C, Bazin B, Lenormand R, Lasseux D, Quintard M. On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. *J Fluid Mech* 2002;457:213–54.
- [21] Izgec O, Demiral B, Bertin H, Akin S. CO<sub>2</sub> Injection into Saline Carbonate Aquifer Formations II: Comparison of Numerical Simulations to Experiments. *Transp Porous Med* 2007;73:57–74.
- [22] Izgec O, Demiral B, Bertin H, Akin S. CO<sub>2</sub> injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation. *Transp Porous Med* 2008;72:1–24.
- [23] Kang Q, Lichtner PC, Zhang D. Lattice Boltzmann pore-scale model for multicomponent reactive transport in porous media. *J Geophys Res* 2006;111:1–12.
- [24] Kang Q, Zhang D, Chen S. Simulation of dissolution and precipitation in porous media. *J Geophys Res (Solid Earth)* 2003;108:2505.
- [25] Kim D. Scale-up of reactive flow through network flow modeling. Stony Brook, NY: Stony Brook University; 2008.
- [26] Kim D, Lindquist WB. Dependence of pore-to-core up-scaled reaction rate on flow rate in porous media. *Transp Porous Med* 2011;89:459–73.
- [27] Kim D, Peters C, Lindquist WB. Upscaling geochemical reaction rates accompanying acidic CO<sub>2</sub>-saturated brine flow in sandstone aquifers. *Water Resour Res* 2011;47:1–49.
- [28] Laroche C, Vizika O. Two-phase flow properties prediction from small-scale data using pore-network modeling. *Transp Porous Med* 2005;61:77–91.
- [29] Le Gallo Y, Trenty L, Michel A, Vidal S, Parra T. Thermo-hydro-chemical performance assessment of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers. In: *Proceedings of CO<sub>2</sub> Site Characterization, Symposium*, 2006. p. 20–22.
- [30] Lemaitre R, Adler PM. Fractal porous media IV: three-dimensional stokes flow through random media and regular fractals. *Transp Porous Med* 1990;5:325–40.
- [31] Li L, Peters CA, Celia M. Upscaling geochemical reaction using pore-scale network modeling. *Adv Water Res* 2006;29:1351–70.
- [32] Lichtner PC, Kang Q. Comment on: Upscaling geochemical reaction rates using pore-scale network modeling by Li, Peters and Celia. *Adv Water Res* 2007;30:686–90.
- [33] Lindquist BW, Venkatarangan A, Dunsmuir J, Wong Tf. Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *J Geophys Res* 2000;105:21509–27.
- [34] Lucy L. A numerical approach to the testing of the fission hypothesis. *The astronomical journal*; 1977.
- [35] Morse PMC, Feshbach H. *Methods of theoretical physics. Number vol. 1 in International Series in Pure and Applied Physics.* McGraw-Hill; 1953.
- [36] Ochi J. A two-dimensional network model to simulate permeability decrease under hydrodynamic effect of particle release and capture. *Transport in Porous Media*, 1999. p. 303–25.
- [37] Øren P. Reconstruction of Berea sandstone and pore-scale modelling of wettability effects. *J Petrol Sci Eng* 2003;39:177–99.
- [38] Øren PE, Bakke S. Process based reconstruction of sandstones and prediction of transport properties. *Transp Porous Med* 2002;46:311–43.
- [39] Payatakes AC, Dias MM. Immiscible microdisplacement and ganglion dynamics in porous media. *Rev Chem Eng*, 1984. p. 85–174.
- [40] Raoof A, Hassanizadeh SM, Leijnse A. Upscaling transport of adsorbing solutes in porous media: pore-network modeling. *Vadose Zone J* 2010;9:624.
- [41] Sahimi M, Mehrabi AR, Mirzaee N, Rassamdana H. Effect of asphalt precipitation on flow behavior and production of a fractured carbonate oil reservoir during gas injection. *Transp Porous Med* 2000;41:325–47.
- [42] Shapiro M, Brenner H. Taylor dispersion of chemically reactive species: irreversible first-order reactions in bulk and on boundaries. *Chem Eng Sci* 1986;41:1417–33.
- [43] Shapiro M, Brenner H. Dispersion of a chemically reactive solute in a spatially periodic model of a porous medium. *Chem Eng Sci* 1988;43:551–71.
- [44] Sok R, Knackstedt M, Sheppard A, Pinczewski W, Lindquist W, Venkatarangan A, Paterson L. Direct and stochastic generation of network models from tomographic images; effect of topology on residual saturations. *Transp Porous Med* 2002;46:345–71.
- [45] Swoboda-Colberg NG, Drever JI. Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. *Chem Geol* 1993;105:51–69.
- [46] Tartakovsky AM, Meakin P, Scheibe TD, Eichlerwest R. Simulations of reactive transport and precipitation with smoothed particle hydrodynamics. *J Comput Phys* 2007;222:654–72.
- [47] Taylor GI. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc Roy Soc Lond* 1953;A219:186–203.
- [48] Thovert JF, Yousefian F, Spanne P, Jacquin C, Adler PM. Grain reconstruction of porous media: application to a low-porosity Fontainebleau sandstone. *Phys Rev E* 2001;63:061307.
- [49] Wood B, Radakovich K, Golfier F. Effective reaction at a fluid-solid interface: Applications to biotransformation in porous media. *Adv Water Res* 2007;30:1630–47.
- [50] Youssef S, Rosenberg E, Gland N, Békri S, Vizika O. Quantitative 3D characterisation of the pore space of real rocks: improved  $\mu$ -CT resolution and pore extraction methodology. In: *Society of Core Analysts*, 2007. p. 1–13.
- [51] Zhang D, Kang Q. Pore scale simulation of solute transport in fractured porous media. *Geophys Res Lett* 2004;31:15.
- [52] Sun Y, Buscheck T, Hao Y. Modeling reactive transport using exact solutions for first-order reaction networks. *Transport Porous Med* 2008;71:217–31.
- [53] Zinszner B, Pellerin FM. 2007. *A geoscientist's guide to petrophysics.* Editions Ophrys.

## Chapitre 8

# Applications à la quantification de la diagenèse

### Sommaire

---

8.1	Introduction . . . . .	159
8.2	Cas étudié . . . . .	160
8.3	Présentation et analyse des résultats . . . . .	162
8.4	Discussions . . . . .	165
8.5	Conclusion . . . . .	167
8.6	Publication 3 . . . . .	168

---

### 8.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'application du modèle décrit dans le Chapitre 4 à un cycle de dissolution/précipitation afin de simuler le phénomène de diagenèse. En effet, nous avons vu que l'approche réseau de pores appliquée à la modélisation du transport réactif était particulièrement efficace afin de déterminer les variations conjointes de la porosité et de la perméabilité induites par les réactions susceptibles de se produire à l'interface entre la roche et le fluide au sein d'un milieu poreux. Cette capacité à modéliser l'évolution de la géométrie d'un milieu poreux fait de cette approche un outil de choix pour la quantification de l'évolution des propriétés pétrophysiques (porosité  $\Phi$ , perméabilité  $K$ , facteur de formation  $FF\dots$ ) au cours de la diagenèse.

La diagenèse peut être définie comme un processus transformant un milieu poreux granulaire homogène en un milieu consolidé hétérogène. D'un point de vue géologique, la diagenèse regroupe l'ensemble des mécanismes physico-chimiques responsables de la transformation des sédiments en roches sédimentaires. Lors de la diagenèse, une partie des sédiments est dissoute puis transportée. Au cours du transport, le changement des conditions thermodynamiques entraîne la précipitation des ions conduisant à la cimentation des sédiments et à la formation de la roche (lithification). Ces changements thermodynamiques sont dus, soit à des variations des propriétés physiques (pression, température), soit à des modifications de la composition chimique (mélange avec d'autres espèces dissoutes). Les minéraux peuvent être ensuite redissous

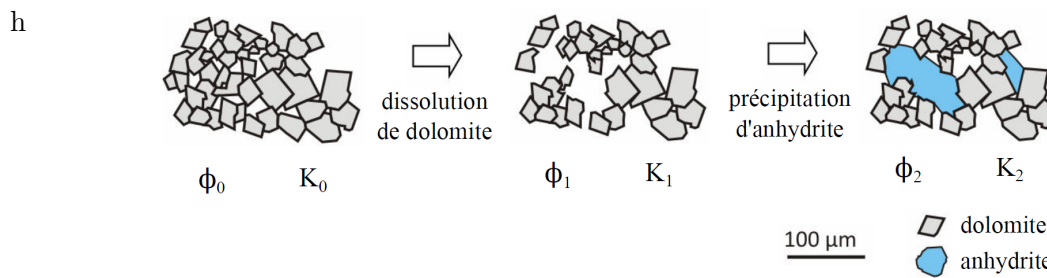


FIGURE 8.1 – Représentation simplifiée des étapes du cycle de diagénèse étudié

puis cristallisés à nouveau. L’alternance de ces cycles de dissolution et de précipitation, conduit à l’évolution progressive du milieu.

De ce fait, les propriétés pétrophysiques des roches sédimentaires obtenues dépendent étroitement du cycle diagénétique qui modifie les porosités et perméabilités initiales. Le développement inégal de la diagénèse en temps et en espace, est responsable des hétérogénéités constatées tant à l’échelle locale qu’à l’échelle du bassin sédimentaire. De fait, comprendre et quantifier l’impact des processus diagénétiques sur la structure du milieu poreux ainsi qu’évaluer les modifications des propriétés pétrophysiques, sont essentiels pour une prédiction fiable de la qualité d’un réservoir.

Appliquées au domaine pétrolier, ces informations conduiront à un meilleur développement du champ en améliorant la caractérisation du gisement. D’une part, les réserves pourront être évaluées plus précisément s’il est possible d’estimer l’évolution de la porosité due à la diagénèse, et donc sur la quantité d’hydrocarbures potentiellement accumulée. D’autre part, le plan de production pourra être adapté aux perméabilités estimées en optimisant pour le mieux les facilités d’extraction. Ainsi, la reconstruction du cycle diagénétique sera un moyen de mieux caractériser les hétérogénéités, et fournira donc une aide appréciable lors de l’élaboration du scénario de production. Les résultats de ce chapitre sont présentés et discutés dans l’article proposé en fin de chapitre.

## 8.2 Cas étudié

Nous nous intéressons ici à l’étude d’un échantillon de roche dolomitique issue de la formation Arab-C du Jurassique supérieur et représentatif d’un réservoir de gaz en cours d’exploitation dans le Golfe Persique. De par la présence d’hydrocarbures au sein de cette formation géologique, celle-ci a été le sujet de nombreuses études préalables (Mitchell *et al.*, 1988, Meyer, 1993, Cantrell et Hagerty, 2003, Lindsay *et al.*, Ehrenberg *et al.*, 2007). Certaines d’entre elles ont permis d’établir les courbes d’enfouissement ainsi que le diagramme de paragenèse de cette formation géologique (Swart, 2005). Ces éléments préalables ont permis de définir le contexte géologique de cette étude.

Nous ne nous intéressons ici qu’aux deux dernières étapes de la diagénèse, à savoir, la dissolution de dolomite suivie de la précipitation d’anhydrite (cf. Figure 8.1).

En première approximation, nous supposons ces événements disjoints ainsi que l’absence de phénomènes de remplacement direct de la dolomite par l’anhydrite.

L’échantillon recueilli représente l’étape finale de notre cycle. Nous proposons de construire

les autres étapes de l'étude de cet échantillon. Pour ce faire, nous procédons tout d'abord à la reconstruction 3D des images par tranches de notre échantillon (obtenues par microtomographie au rayon X). Ensuite, par des méthodes de filtrage, il est possible d'extraire les différentes espèces minérales composant la roche ainsi que leurs répartitions (cf. Figure 8.2).

Afin de représenter les étapes intermédiaires lors du cycle diagénétique étudié, nous isolons une zone homogène de notre échantillon ne contenant pas d'anhydrite et nous supposons que ce sous-échantillon représente une volume suffisamment grand pour caractériser l'étape initiale de notre cycle (que nous notons par la suite *étape 0*).

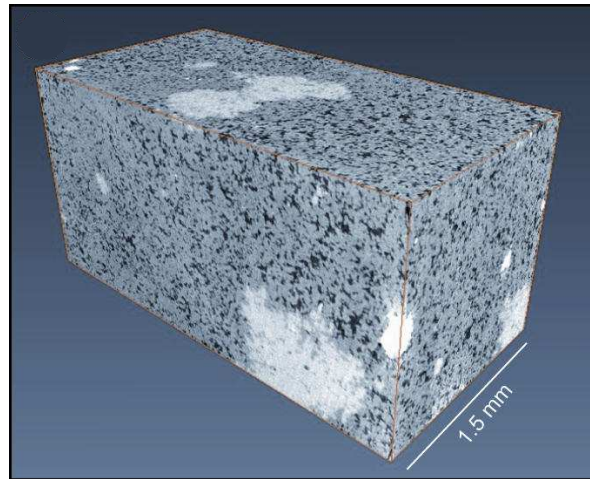


FIGURE 8.2 – Volume de l'échantillon étudié reconstruit par tomographie à partir des images obtenues par le microscanner

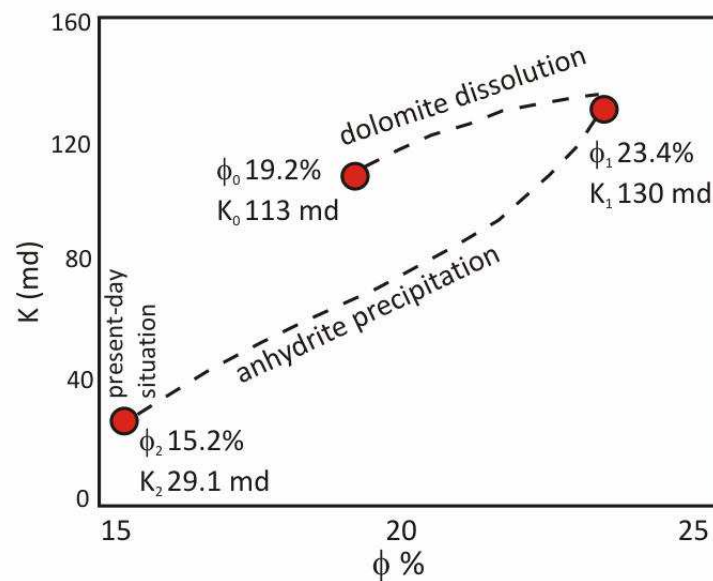


FIGURE 8.3 – Représentation simplifiée des étapes du cycle étudié

Ensuite, nous considérons que les *patches* d'anhydrite de l'échantillon d'origine (visible sur la Figure 8.2 en gris clair) font partie de l'espace poreux pour représenter l'étape intermédiaire du

cycle de diagénèse étudié (avant la précipitation de l'anhydrite). Cette étape est notée par la suite *étape 1*.

Une fois les volumes obtenus, nous pouvons en extraire les réseaux de pores déstructurés par la méthode développée par Youssef *et al.* (2007). Nous sommes alors en mesure de calculer les porosités et perméabilités des différents réseaux obtenus, et ainsi de placer les étapes de la diagénèse que nous avons définies sur l'espace porosité-perméabilité (cf. Figure 8.3). Il est à noter que les valeurs de porosité et perméabilité obtenues expérimentalement sur l'échantillon représentatif de l'*étape 2* ( $\Phi = 18,5\%$  et  $K = 31\text{mD}$ ) corroborent celles obtenues par simulation numérique ( $\Phi = 15,2\%$  et  $K = 29,2\text{mD}$ ) présentées dans la Figure 8.3.

À partir de ces trois points constituant les étapes principales du cycle de dissolution/précipitation étudié, nous souhaitons reconstituer l'histoire diagénétique de la roche. Pour ce faire, nous choisissons d'utiliser l'approche proposée dans les chapitres précédents pour résoudre le transport réactif dans chaque réseau. Plusieurs régimes d'écoulement et de réaction sont étudiés de manière à constituer un ensemble de scénarios en fonction des nombres de Péclet et Damköhler qui caractérisent l'écoulement et la réaction. À l'issue de la simulation de chaque phase de réaction par le PNM, le réseau obtenu est comparé avec le réseau extrait correspondant à l'étape étudiée (*étape 1* après la dissolution de la dolomite et *étape 2* après précipitation d'anhydrite). Les propriétés pétrophysiques ainsi que la localisation de la réaction sont confrontées afin de sélectionner les conditions réactionnelles les plus cohérentes avec les étapes précédemment définies.

En parallèle une étude géologique et géochimique permet de mieux contraindre le problème. Ainsi, la vitesse des fluides s'écoulant au sein de la formation géologique étudiée ainsi que leurs compositions sont évaluées. Ceci permet alors d'estimer l'ordre de grandeur des nombres adimensionnés caractérisant le transport réactif. Ces évaluations des nombres de Péclet et Damköhler sont comparées avec les valeurs sélectionnées par les simulations numériques. Les méthodes sont alors discutées pour une meilleure compréhension des phénomènes en jeu.

### 8.3 Présentation et analyse des résultats

Les simulations effectuées grâce à l'approche réseau de pores pour résoudre le transport d'une espèce soumise à une réaction de surface avec le milieu poreux dans lequel elle évolue n'implique ici que le réseau représentant l'étape initiale de notre cycle diagénétique (*étape 0*). Nous avons fait ce choix pour des raisons numériques. En effet, ce réseau, étant extrait du volume d'origine (*étape 2*), compte beaucoup moins d'éléments (globalement dix fois moins) que les deux autres réseaux basés sur l'intégralité du volume scanné. Il est donc plus commode et plus rapide de ne considérer que ce réseau tout au long de la diagénèse.

Cette approche sous-entend qu'à l'*étape 1*, le réseau obtenu par dissolution de la dolomite (phase de l'*étape 0* à l'*étape 1*) soit directement utilisé pour commencer la déposition d'anhydrite.

Pendant chaque phase de simulation de l'évolution de la diagénèse, le régime réactionnel est fixé par les nombres adimensionnels de Péclet et Péclet-Damköhler. En analysant les variations de porosité et de perméabilité attendues pendant chaque phase, il est possible de décrire grossièrement le régime réactionnel attendu. D'une part, les propriétés pétrophysiques trouvées pour

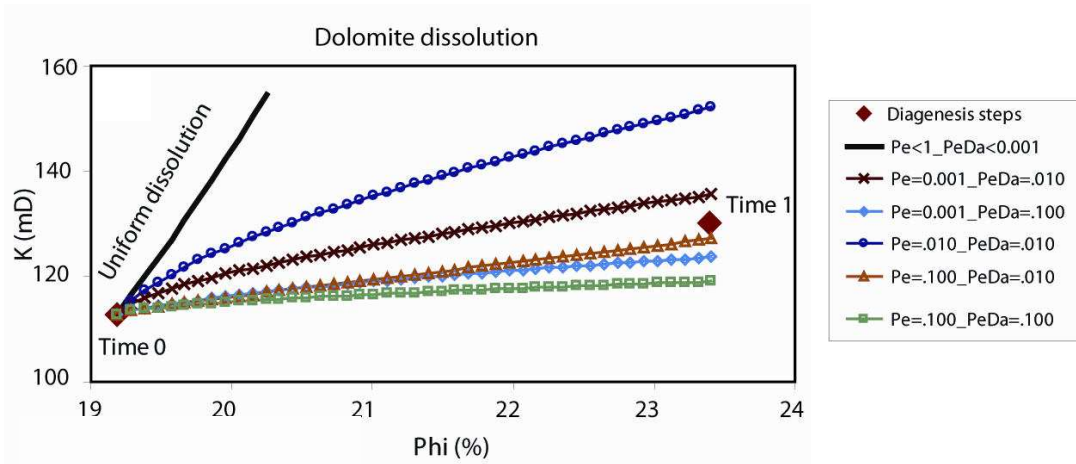


FIGURE 8.4 – Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité lors de la dissolution de la dolomite (étape 0 à étape 1). Différentes lois  $K - \Phi$  suivant les conditions de réaction  $PeDa$  et d'écoulement  $Pe$ .

l'étape 0 et l'étape 1 révèlent une faible augmentation de perméabilité pour une augmentation significative de la porosité. Cela suggère que pendant cette première phase, la dissolution se produit préférentiellement dans les pores plutôt que dans les restrictions. D'autre part, la variation de perméabilité est plus importante durant la seconde phase, ce qui suggère une précipitation uniforme sur le réseau ou bien de façon préférentielle dans les canaux.

Nous partons de ces premières observations afin de trouver des régimes cohérents avec les propriétés pétrophysiques obtenues. Pour ce faire, nous procédons à plusieurs calculs en faisant varier les nombres de  $Pe$  et  $PeDa$ . Il est raisonnable, compte tenu des circonstances de la réaction, de se limiter à des régimes d'écoulements principalement diffusifs ( $Pe < 1$ ) et des cinétiques réactionnelles lentes ( $PeDa < 1$ ).

Dans un premier temps, nous cherchons le régime approprié lors de la dissolution de la dolomite pour atteindre les propriétés pétrophysiques du réseau de l'étape 1 (cf. Figure 8.4). On remarque que, sur l'ensemble des calculs effectués, le régime correspondant à  $Pe = 0,1$  et  $PeDa = 0,01$  permet d'atteindre un point final très proche des valeurs attendues pour l'étape 1 au vu des observations expérimentales. De plus, l'étude de l'évolution de la taille des pores met en évidence l'apparition de gros éléments (cf. Figure 8.5), ce qui est en accord avec l'étude préalable des courbes de répartition de tailles de pores réalisée lors de la segmentation du réseau de l'étape 1.

Concernant la seconde phase du cycle diagénétique étudié, nous utilisons le réseau obtenu à la fin de la phase de dissolution comme point de départ de notre précipitation d'anhydrite. Nous aurions pu choisir n'importe quel réseau obtenu après dissolution comme point de départ si ses propriétés pétrophysiques sont suffisamment proches de celles attendues. En effet, le choix de ce réseau n'a que peu d'influence sur les résultats car lors des régimes appropriés, la dissolution se produit globalement dans les mêmes éléments du réseau.

Lors de cette seconde phase, nous n'avons pu tester autant de régimes que pour la phase précédente (cf. Figure 8.6). En effet, nous avons rencontré certaines instabilités du module PNM lors du colmatage de canaux contribuant à l'écoulement préférentiel. Nous pouvons remarquer



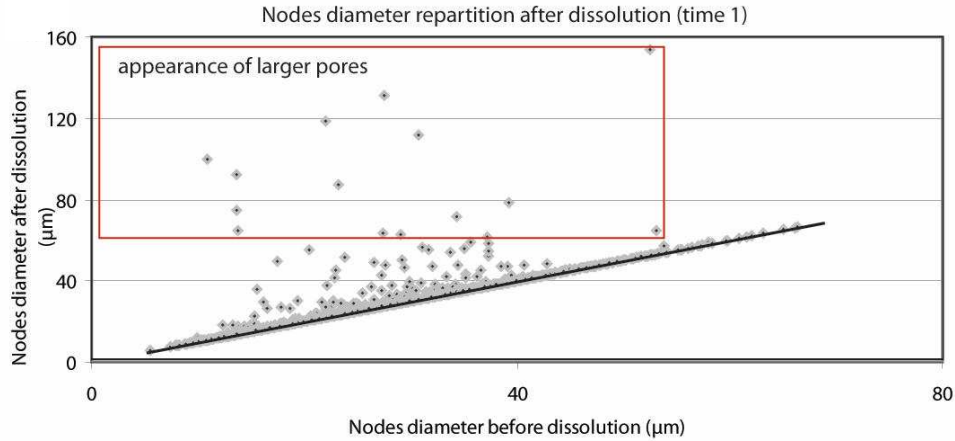


FIGURE 8.5 – Évolution des diamètres de pore à l'issue de la dissolution de la dolomite (*étape 1*). La première bissectrice regroupe les pores n'ayant pas ou peu changé au cours de la réaction.

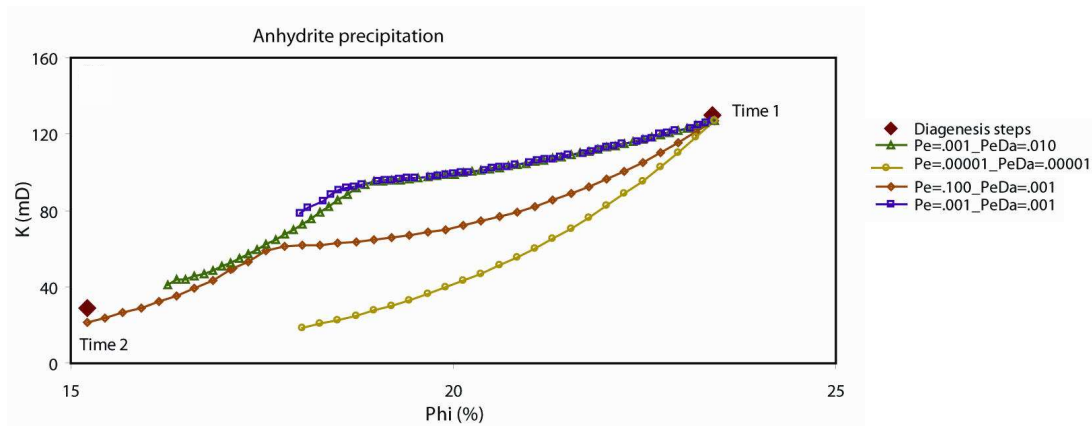


FIGURE 8.6 – Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité lors de la précipitation d'anhydrite (*étape 1* à *étape 2*). Différentes lois  $K - \Phi$  suivant les conditions de réaction  $PeDa$  et d'écoulement  $Pe$ .

que presque toutes les courbes de porosité-perméabilité présentent une rupture de pente qui s'explique par la modification du chemin d'écoulement préférentiel au sein du réseau. En effet, à ce moment, l'écoulement change et entraîne à son tour un changement de répartition de la concentration de l'espèce réactive.

A l'issue de cette série de simulations, nous remarquons qu'un seul régime nous a permis d'atteindre la porosité escomptée (15,2%) avec une perméabilité (21mD) compatible avec les propriétés pétrophysiques de l'*étape 2*. En étudiant la répartition de tailles de pores à la fin de cette phase (cf. Figure 8.7), on remarque que la précipitation a eu lieu principalement dans les grands éléments connectés au chemin d'écoulement préférentiel, sans vraiment colmater les grands pores (phénomène observé par imagerie).

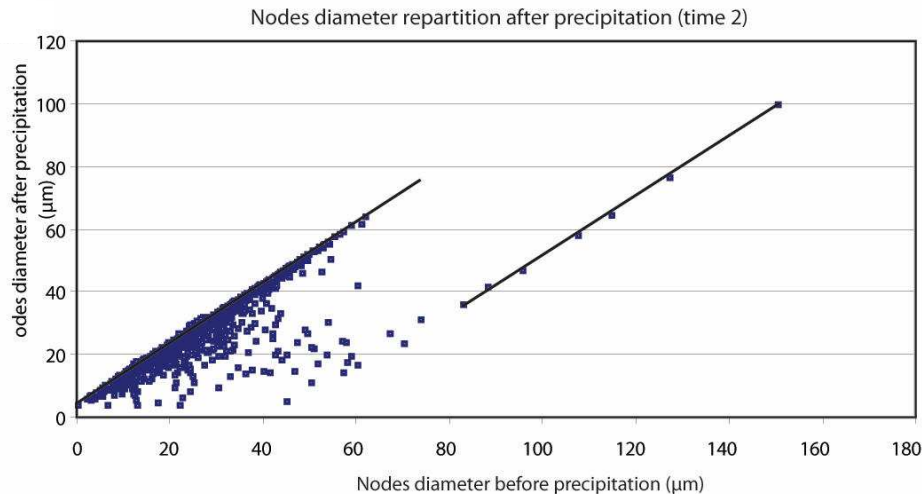


FIGURE 8.7 – Évolution des diamètres de pore à l’issue de la précipitation d’anhydrite (*étape 2*). La première bissectrice regroupe les pores n’ayant pas ou peu changé au cours de la réaction.

## 8.4 Discussions

Nous avons vu que notre approche permet de décrire l’évolution des propriétés de transport durant différents scénarios de régimes réactionnels. Ainsi, ce modèle nous fournit un outil prometteur dans la définition de scénarios plausibles pour la description de l’évolution de la structure poreuse et des propriétés pétrophysiques durant les processus diagénétiques.

Il est intéressant de confronter les résultats obtenus par le PNM avec les résultats de simulations géochimiques. En effet, certains paramètres déduits de l’étude géochimique du milieu étudié, peuvent nous aider dans la définition des nombres adimensionnels utilisés pour simuler le transport réactif en milieu poreux. Ainsi, il nous est possible de trouver un  $Pe$  de l’ordre de  $10^{-3}$  durant la dissolution de la dolomite avec une vitesse du fluide de l’ordre de quelques cm/an. En revanche, pour la seconde phase de notre cycle, la vitesse du fluide diminue, ce qui nous ramène à un  $Pe$  de l’ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$ . Ces résultats confirment l’existence d’un régime d’écoulement principalement régi par la diffusion ainsi que la bonne définition de l’intervalle de recherche pour  $Pe$ .

Concernant le régime réactionnel, nous avons vu que nous avons fait varier  $PeDa$  de 0,1 à  $10^{-5}$ . Malheureusement, les constantes réactionnelles obtenues grâce au module géochimique *arrim* (développé par l’École des Mines de Saint Etienne) sont extrêmement faibles ce qui conduit à des  $PeDa$  inférieurs à  $10^{-9}$  : le régime réactionnel est principalement diffusif impliquant une réaction réversible et uniforme sur tout le réseau.

Pour illustrer ce dernier scénario, un cycle de dissolution uniforme suivie d’une déposition également uniforme a été simulé sur le réseau de l’*étape 0*. En s’intéressant de plus près à la définition de l’*étape 1*, il est très probable que la porosité ait été surestimée. En effet, nous n’avons pas pu prendre en compte dans le modèle PNM le remplacement d’un composé par un autre (en l’occurrence le remplacement de l’anhydrite par la dolomite). Ainsi, les propriétés pétrophysiques de l’*étape 1* fictive devraient s’approcher des résultats d’une dissolution uniforme de la dolomite (voir flèche sur la Figure 8.8). Nous remarquons également qu’en procédant à

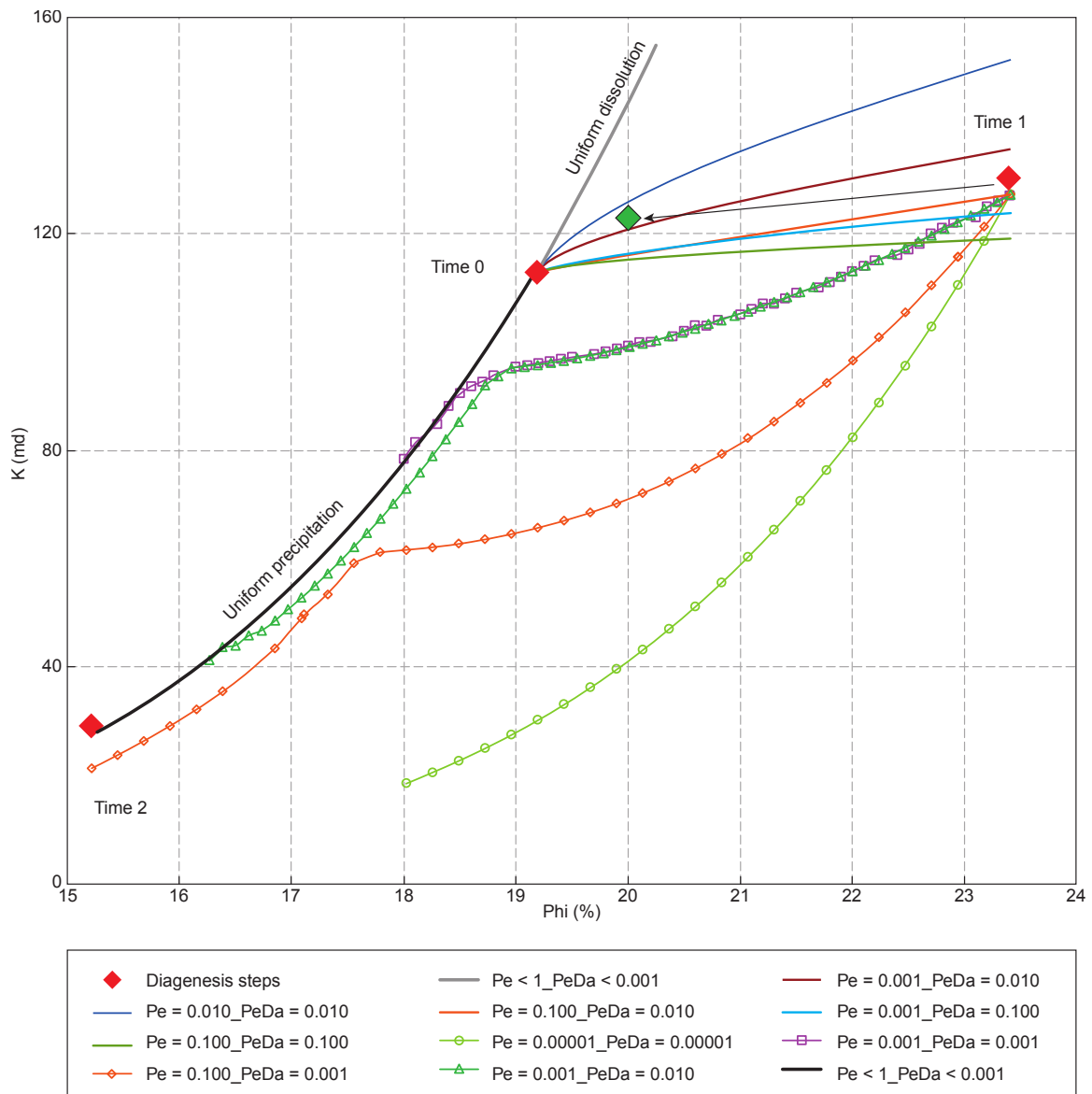


FIGURE 8.8 – Courbes de perméabilité-porosité pour le cycle diagénetique complet. Ajout de courbes indiquant les chemins de dissolution/précipitation uniformes obtenus en partant de l'étape 0

une déposition uniforme à partir d'un point proche de la courbe grise, les résultats obtenus répondent aux attentes en terme de porosité et de perméabilité (cf. Figure 8.8). De plus, ce régime réactionnel se rapproche d'avantage du scénario géochimique établi.

Toutefois, l'évaluation qualitative de la distribution de l'anhydrite dans l'échantillon montre que cette espèce minérale tend à être concentrée dans les grands pores. Ceci indique une précipitation favorisée à certains endroits due à l'historique de la diagenèse ou due à la présence de sites de nucléation impliquant une augmentation localisée du régime réactionnel.

## 8.5 Conclusion

Cette étude montre que la combinaison d'une étude diagénetique classique avec les images reconstruites par microtomographie, la modélisation du transport réactif en milieu poreux par l'approche réseau de pores, et la simulation des réactions géochimiques peut être un outil déter-

---

minant pour la quantification de la diagénèse. Cette démarche peut également constituer une première étape vers le développement d'un outil numérique qui simule les propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, facteur de formation) et d'écoulements polyphasiques (pression capillaire, perméabilités relatives et indice de résistivité) en l'absence d'échantillons de roche de réservoirs, en prédisant l'évolution de la structure porale du dépôt de grains d'origine. Ceci est bien sûr d'un grand intérêt pour l'industrie pétrolière et les études de caractérisation des réservoirs.

## 8.6 Publication 3 : *Quantification and Prediction of the 3D Pore Network Evolution in Carbonate Reservoir Rocks*

### Résumé

Cette étude présente une approche intégrée qui permet la reconstruction et la prédiction des modifications de structure 3D de pores ainsi que le développement de la porosité/perméabilité tout au long de la diagenèse des carbonates. Des modèles de réseau de pores réactifs peuvent prédire les changements en matière de propriétés de transport en milieux poreux, résultant des phénomènes de dissolution/cimentation. La validité et prédictibilité de ces modèles dépendent toutefois de la représentativité des réseaux de pores équivalents utilisés ainsi que des équations et paramètres employés pour modéliser les événements diagénétiques. L'approche développée est appliquée au cas réel d'une roche dolomitique de la formation arabe moyen-orientale. La microscopie 2D standard montre que le processus principal affectant la qualité de réservoir consiste en la dolomitisation, suivie d'un renforcement de la porosité dû à une dissolution de la dolomie et à une destruction de la porosité secondaire par cimentation de l'anhydrite diagénétique tardive. La microtomographie par rayons X informatisée (X-ray  $\mu$ -CT ; X-ray computer microtomography) permet de quantifier le volume et la distribution en 3D des différents constituants d'un échantillon. Les résultats sont comparés avec les mesures de laboratoire. Des réseaux de pores équivalents avant la dissolution dolomitique et préalablement à la précipitation d'anhydrite tardive sont reconstruits et utilisés pour simuler les caractéristiques de porosité et de perméabilité lors de ces étapes diagénétiques. En utilisant ces structures 3D de pores, l'approche PNM appliquée à la modélisation du transport réactif en milieu poreux peut suivre les voies d'évolution plausible de porosité/perméabilité entre ces étapes. Les conditions d'écoulement et les vitesses de réaction obtenues par modélisation des voies de réactions géochimiques peuvent être utilisées en tant que référence pour définir les paramètres de modèle de PNM. L'approche peut être utilisée pour estimer les propriétés éetrophysiques d'une roche en l'absence d'échantillons en prédisant l'évolution de la structure porale du dépôt de grains d'origine. Enfin, cette approche permet également de déterminer les paramètres nécessaires à la modélisation de réservoir par le biais d'un changement d'échelle.

*Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*  
 Copyright © 2012, IFP Energies nouvelles  
 DOI: 10.2516/ogst/2011170

**Dossier**

*Diagenesis - Fluid-Rocks Interactions*  
 Diagenèse minérale - Équilibres fluides-roches

# Quantification and Prediction of the 3D Pore Network Evolution in Carbonate Reservoir Rocks

E. De Boever<sup>1\*#</sup>, C. Varloteaux<sup>1</sup>, F.H. Nader<sup>1</sup>, A. Foubert<sup>2</sup>, S. Békri<sup>1</sup>,  
 S. Youssef<sup>1</sup> and E. Rosenberg<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IFP Energies nouvelles, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

<sup>2</sup> K.U.Leuven, Dept. of Earth and Environmental Sciences, Celestijnenlaan 200E, 3001 Heverlee - Belgium

e-mail: eva.deboever@vito.be - clement.varloteaux@ifpen.fr - fadi-henri.nader@ifpen.fr - anneleen.foubert@ees.kuleuven.be  
 samir.bekri@ifpen.fr - souhail.youssef@ifpen.fr - elisabeth.rosenberg@ifpen.fr

\* Corresponding author

# Current address: VITO NV, Unit Raw Materials, Boeretang 200, 2400 Mol - Belgium

**Résumé — Quantification et prédiction de l'évolution d'un réseau 3D de pores dans des roches réservoir de carbonates** — Cette étude présente une approche intégrée qui permet la reconstruction et la prédiction des modifications de structure 3D de pores ainsi que le développement de la porosité/perméabilité tout au long de la diagenèse des carbonates. Des modèles de réseau de pores réactifs peuvent prédire les changements en matière de propriétés de transport de milieux poreux, résultant des phénomènes de dissolution/cimentation. La validité et prédictibilité de ces modèles dépendent toutefois de la représentativité des réseaux de pores équivalents utilisés et des équations et paramètres utilisés pour modéliser les événements diagénétiques. L'approche développée est appliquée au cas réel d'une roche dolomitique de la formation arabe moyen orientale. La microscopie 2D standard montre que le processus principal affectant la qualité de réservoir consiste en la dolomitisation, suivie d'un renforcement de la porosité dû à une dissolution de la dolomie et à une destruction de la porosité secondaire par cimentation de l'anhydrite diagénétique tardive. La microtomographie par rayons X informatisée (*X-ray  $\mu$ -CT*; *X-ray computer (micro)tomography*) permet de quantifier le volume et la distribution en 3D des différents constituants d'échantillon. Les résultats sont comparés avec les mesures de laboratoire. Des réseaux de pores équivalents avant la dissolution dolomitique et préalablement à la précipitation d'anhydrite tardive sont reconstruits et utilisés pour simuler les caractéristiques de porosité, de perméabilité lors de ces étapes diagénétiques. En utilisant ces structures 3D de pores, la PNM-R (*Pore Network Modeling Reactive*; modélisation réactive de réseau de pores) peut suivre les voies d'évolution plausible de porosité-perméabilité entre ces étapes. Les conditions d'écoulement et les vitesses de réaction obtenues par modélisation des voies de réaction géochimiques peuvent être utilisées en tant que référence pour définir les paramètres de modèle de PNM-R. L'approche peut être utilisée pour un typage dynamique de roches et le passage à une échelle supérieure de propriétés pétrophysiques, nécessaires pour la modélisation de réservoir.

**Abstract — Quantification and Prediction of the 3D Pore Network Evolution in Carbonate Reservoir Rocks** — This study presents an integrated approach that allows the reconstruction and prediction of 3D pore structure modifications and porosity/permeability development throughout carbonate diagenesis. Reactive Pore Network Models (PNM-R) can predict changes in the transport properties of porous media, resulting from dissolution/cementation phenomena. The validity and predictability of these models however depend on the representativeness of the equivalent pore networks used and on the equations and parameters used to model the diagenetic events. The developed approach is applied to a real case of a

*dolostone rock of the Middle East Arab Formation. Standard 2D microscopy shows that the main process affecting the reservoir quality is dolomitisation, followed by porosity enhancement due to dolomite dissolution and secondary porosity destruction by cementation of late diagenetic anhydrite. X-ray  $\mu$ -CT allows quantifying the 3D volume and distribution of the different sample constituents. Results are compared with lab measurements. Equivalent pore networks before dolomite dissolution and prior to late anhydrite precipitation are reconstructed and used to simulate the porosity, permeability characteristics at these diagenetic steps. Using these 3D pore structures, PNM-R can trace plausible porosity-permeability evolution paths between these steps. The flow conditions and reaction rates obtained by geochemical reaction path modeling can be used as reference to define PNM-R model parameters. The approach can be used in dynamic rock typing and the upscaling of petrophysical properties, necessary for reservoir modeling.*

## INTRODUCTION

Carbonates hold about half of the world's oil and gas reservoirs. Porous and permeable carbonate reservoir rocks are however known to be heterogeneous in terms of the spatial distribution of their petrophysical properties, which makes production and secondary recovery a challenging task (Ehrenberg, 2006; Lucia, 2007). The pore structure is, in the first place, controlled by the distribution of depositional textures, but it is most often strongly modified during diagenesis. Different phases of cementation, dissolution and replacement processes like dolomitisation may successively create, destroy or redistribute the pore space available for oil, gas, water or CO<sub>2</sub> storage. This often results in the presence of multiple pore systems that are variously interconnected. Difficulties, typically, arise when rock-types and reservoir properties are to be defined and predicted.

Moreover, understanding how diagenetic processes affected the pore structure, the quantification of these phenomena and accompanying changes in petrophysical properties are essential for a reliable prediction of reservoir quality as it can assist in understanding and quantifying the evolution of different reservoir rock-types throughout their diagenetic history. X-ray computer (micro)tomography ( $\mu$ -CT) offers a tool to image and quantify the 3D rock fabric and describe in detail complex pore network geometries. In addition to these techniques, available numerical tools can be used to simulate the evolution of petrophysical rock properties.

The numerical tool that is used in this study to model the consequence of dissolution or cementation on petrophysical rock properties is based on Pore Network Modeling (PNM). This approach provides a way of correctly describing the pore scale phenomena by using well-known continuum equations. The problem can then be upscaled to the core scale by calculating effective and global properties (Algive *et al.*, 2009b). The Pore Network Model is a conceptual representation of a porous medium. The pore structure is modeled by a three-dimensional network of pore bodies (nodes) interconnected by pore throats (bonds). In this way, the topology effects (connectivity, aspect ratio, tortuosity) are easily considered. This is undoubtedly an advantage compared with the

pioneering models of reactive transport, based on randomly distributed capillaries (Schechter and Gidley, 1969; Christman and Edgar, 1983), which failed to predict the impacts of surface reactions in the presence of flow. The PNM approach, initially developed to study multiphase flow (Fatt, 1956), has been successfully applied to a gaseous, reactive flow in catalysis (Rieckmann and Frerich, 1997). In this case, the concentration can be reasonably considered as uniform at the pore scale and the catalyst structure remains unchanged. However, such assumptions are no longer valid when dealing with surface reaction, such as dissolution and precipitation mechanisms. The local concentration profile and the pore structure variations must be taken into account when solving the governing equations. Reactive-PNMs (PNM-R) have been applied to predict porosity-permeability changes during and following the injection of CO<sub>2</sub> or its geological storage in aquifers (Li *et al.*, 2006; Algive *et al.*, 2009b; Bemmer and Lombard, 2010; Izgec *et al.*, 2010). In contrast, the application and validation of PNM-R in studies of the evolution of reservoir rock properties during early and late diagenetic processes, remain yet poorly explored, though of interest for reservoir modeling.

This pilot study demonstrates an approach for the simulation of changes in petrophysical properties during dissolution/precipitation phenomena that affected a carbonate reservoir rock during diagenesis. Simulations start from reconstructions of the real 3D pore structure using  $\mu$ -CT at different diagenetic time steps. The validity of the results will be discussed by comparing them with lab measurements and results of geochemical reaction path modeling. The studied case consists of a dolostone well core sample of the Jurassic Arab Formation being representative of an excellent gas reservoir in the Arabian Gulf region.

## 1 GEOLOGICAL BACKGROUND OF SAMPLE

The rock sample is a dolostone of the Arab C member (*Fig. 1*). The Upper Jurassic Arab Formation is geographically widespread in the Arabian Gulf region and consists of four carbonate-evaporite cycles (or members), A to D, from top down.

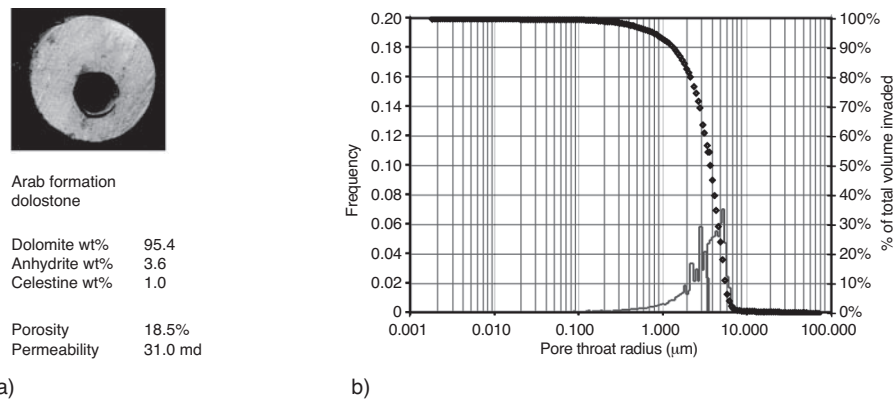


Figure 1

a) Image of sample plug (diameter 23 mm), quantitative XRD data and porosity, permeability results on plug sample;  
 b) Pore size distribution as derived from mercury intrusion experiments on plug material.

They reflect cyclic deposition in a progressively shallowing, marginal marine shelf to sabkha environment of a wide ramp. The Arab C and D members constitute the reservoirs of the Arab Formation (Cantrell and Hagerty, 2003; Lindsay *et al.*, 2006), whereas the Arab A and B members comprise overall non-reservoir rocks due to an increase in evaporative deposition that grade into the overlying Hith Formation. The latter chiefly consists of anhydrite with minor dolostones and acts as a seal for several reservoirs in the Arab Formation (Alsharhan, 1989).

Relevant reservoir rock characterization studies on the Middle East Arab Formation have been carried out by other authors (Mitchell *et al.*, 1988; Meyer and Price, 1992; Cantrell and Hagerty, 2003; Lindsay *et al.*, 2006; Ehrenberg *et al.*, 2007) of which few report on the diagenetic and burial history (Swart *et al.*, 2005; Morad *et al.*, accepted) providing the necessary background data for this advanced, quantitative study. The Arab Formation in the study region is progradational, interrupted by several steps of increased subsidence rates until the Late Cretaceous when the obduction of the Oman ophiolites slowed down the burial rate. The Jurassic Diyab Formation is probably a major oil source rock (Alsharhan, 1989) and achieved peak oil generation and migration during the Eocene.

## 2 METHODOLOGY

### 2.1 Geological Sample Characterization

The studied sample is rather homogeneous on the millimetre-scale, encloses different mineral phases and possesses an elevated porosity and permeability, facilitating a PNM study. Thin sections, half-stained for carbonates with Alazarin Red S and K-ferricyanide and impregnated with a blue resin are studied petrographically (standard transmitted light and

fluorescence microscopy). Conventional 2D petrography allows identification of the nature and succession of diagenetic phases and the evolution of porosity.

About 4 g of bulk sample is finely grinded in an agate mortar for quantitative X-ray diffraction (XRD) measurements. This technique allows the quantification of mineral abundances in terms of their weight percentage (wt%) and measurements can be used as calibration for the quantification results obtained from  $\mu$ -CT images. Sample preparation and XRD measurements are carried out according to the procedure described by Snellings *et al.* (2010). A Phillips PW1830 device is used with a  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  radiation at 30 mA and 45 kV and graphite monochromator and a gas proportional scintillation detector. Diffractometer scans are recorded in the Bragg-Brentano geometry ( $5$  to  $70^\circ$   $2\theta$ , step size  $0.02^\circ$   $2\theta$ , 2 s counting time per step). Phase quantification includes a phase identification step using the DiffracPlus EVA software (Bruker) and a quantitative phase analysis step by the full profile Rietveld method (Topas Academic v4.1 software; Coelho, 2007). Uncertainty (standard deviation) of the Rietveld method is 3 wt%. The analysis of multiple sub-samples of a single plug show a maximum standard deviation of 1.5 wt%.

### 2.2 Computer Tomography (CT) Analysis

#### 2.2.1 $\mu$ -CT Setup and Image Reconstruction

Following a  $\mu$ -CT scan of the 23 mm diameter core sample, a representative miniplug of 5 mm diameter is drilled. A 3D view of a plug is acquired using a Nanotom high resolution X-ray  $\mu$ -CT from PHOENIX X-Ray, installed at IFP Energies nouvelles. 2D projections are realised by rotating the sample over  $360^\circ$  at rotation steps of  $0.2^\circ$ . Parameters during acquisition are a tube voltage of 90 kV and a current of 170  $\mu\text{A}$ . The detector is a Hamamatsu flat detector



(110 mm × 110 mm) made up of a 2304 × 2304 pixels grid, with a step of 50 μm. The source-object distance is 11.8 mm and the source-detector distance 200 mm, providing a resolution of 3 μm (pixel size). The presence of small pores and pore throats however required a lower pixel size. To increase the resolution, the detector was shifted along the projection plan to create a virtual detector of 2304 × 4608 pixels (pxls), allowing a larger field of view. The source-object distance is adjusted to 6.2 mm to double the magnification ratio. With this set up the resulting resolution is 1.5 μm. In counterpart, the acquired data size and the acquisition time double. Each acquisition generates 1800 TIFF projections that are used for the numerical reconstruction of volumetric data. The maximum volume that can be reconstructed and stored at full resolution is 1000 × 1000 × 1000. The reconstruction (PHOENIX algorithm) uses a cone beam Feldkamp algorithm. The beam hardening effect is corrected by using a metal Cu-filter (0.1 mm) and a mathematical correction during the reconstruction process.

### 2.2.2 3D Quantification and Building an Equivalent Pore Network

The workflow for image treatment and analysis of the reconstructed 3D volumes consists of:

- visualizing, isolating and quantifying the resolved pore space and different mineral phases;
- the reconstruction of an equivalent pore network and description of its parameters, and;
- the reconstruction of ancient pore networks.

The volume is visualized and analyzed using the Avizo software package (version 6.2, VSG, France) and ImageJ software 1.44. In order to reduce noise and increase image contrast, the image histograms are stretched and the images are filtered if appropriate (application of mean, brightness/contrast filter). Segmentation of the gray level image to accurately separate each gray class one by one includes a thresholding step, followed by additional filtering operations (removal of islands) and morphological operations (smoothing, shrinking and growing). More details can be found in Youssef *et al.* (2008). This creates a binary 3D image of each phase and allows calculating the volumetric percentages of the sample constituents and visualizing their spatial distribution. The quality of the image segmentation can be evaluated by comparing the calculated volumetric percentages with classical He-porosity values and quantitative XRD results on adjacent plug material. The 3D pore space is typically composed of several, independent pore clusters. To further proceed, the pore space should include at least one, important percolating porosity cluster to acquire representative results during PNM.

Step 2 and 3 of the image treatment procedure are described in detail by Youssef *et al.* (2007a, b). When the different pores are geometrically separated and labelled

several statistical parameters of the equivalent pore network can be defined, *e.g.* the pore size distribution, pore radii and the coordination number of each pore.

In a last step, ancient pore networks are reconstructed from the μ-CT images. The procedure consists of an additional segmentation and pore network building step analogous to the procedure outlined above. The segmentation step involves a double thresholding operation. The present pore space is isolated and merged with the segmented volume of a second mineral phase, *e.g.* anhydrite, that plugs part of the actual porosity.

## 2.3 Numerical Simulation of Mercury Intrusion and Permeability

Following pore space partitioning for present and ancient pore networks, a connection matrix is built that is used to simulate mercury intrusion and calculate the permeability. A full drainage curve is obtained by a step by step invasion of an entire pore volume that is accessible via its throat radius for a fixed capillary pressure ( $P_c$ ). The procedure is explained in detail by Youssef *et al.* (2007b). Comparison of simulation results for the actual pore space with lab permeability and Purcell mercury porosimetry measurements on adjacent material is used to validate the quality of the reconstructed pore network.

## 2.4 Geochemical Reaction Path Modeling

To obtain an estimate of dissolution and precipitation rates, the evolution of an open geochemical system, changing at a rate governed by the fluid and rock composition and reaction kinetics is modeled. Arxim software (EMSE, France) is an open source program for multiphase speciation, equilibrium and reaction calculations between minerals, aqueous solutions and gases. The reactions take place in a box with the size of a small plug (2.5 cm<sup>3</sup>) since we are looking at processes at this scale. The geochemical calculations include the solid phases dolomite, calcite, anhydrite and porosity in volume% as obtained from quantitative XRD, He-porosimetry data and μ-CT images. The reactive surface area is calculated by Arxim, based on the grain (or “crystal”) radius, using a floating sphere textural model for mineral representation. Grain radii are estimated from thin section observations. The reactive surface area is derived by assuming that the crystal radius is the radius of a sphere and taking into account the volume of the minerals in the studied box (2.5 cm<sup>3</sup>). The size of the spheres varies as mineral reactions progress and account for variations of mineral surface and permeability. The reactive surface area is an important input parameter when kinetic mineral reactions are considered, but it remains poorly constrained (see Brosse *et al.*, 2005). The outlined approach, starting from a sphere textural model, produces only a rough

estimate of the total pore surface available for reaction and in contact with the fluid flow. It does not include the nonspherical character of the crystals and does not account for the roughness of the mineral surface. A sensitivity study shows that with a one order change in the reactive surface area, the intrinsic rate constant of the reaction (parameter  $\kappa$  in Eq. 3) changes with one order.

Fluid compositions are described by their pH and the concentration (mol/kg) of 7 components involved in calcite-dolomite-anhydrite reactions. The compositions of fluids in equilibrium with the rock assemblage, used as a basis in the calculations, are listed in Table 1. Ionic strength of formation waters are higher than 3.0 and Pitzer (1973) equations are used in speciation/equilibrium calculations. The USGS database (Palandri and Kharaka, 2004) is used for the kinetic constants in Arxim.

Background information on the geological history serves to constrain the timing, pressure ( $P$ ) and temperature ( $T$ ) during which different cementation/dissolution events took place. Advective fluid flow velocities were varied between 0.002 m/y and 0.5 m/y. Constraints on flow velocities were derived from Whitaker *et al.* (2004) who give an interesting overview of the flow velocities of basin-scale fluid movements resulting from a range of driving forces. A one order increase or decrease in flow velocity results in a one to two order change in the intrinsic rate constant (Eq. 3).

The simulations represent thermodynamic-kinetic reaction path calculations in a box with length  $dx$  (m), on which an advective flow is imposed. During dynamic simulations, a fluid is injected that is out of equilibrium as a result of small

TABLE 1

Geochemical composition of fluids in equilibrium with the host rock at the given temperature and pressure that mark the onset of the diagenetic process (dolomite dissolution or anhydrite precipitation).

The concentrations of geochemical components is based on formation water data from the Arab Formation (Morad *et al.*, accepted), brine compositions in equilibrium with the Smackover Formation (Moldovanyi *et al.*, 1992) and surface Abu Dhabi sabkha waters (Wood *et al.*, 2002). During each reaction path simulation, one or a combination of these parameters is varied (see Tab. 4)

Component (mol/kg)	Dolomite dissolution	Anhydrite precipitation	
Cl <sup>-</sup>	3.3	3.3	3.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.051	0.047	0.054
CO <sub>2</sub> (aq)	0.0077	0.0268	0.0020
Na <sup>+</sup>	3.381	3.372	3.390
K <sup>+</sup>	0.01	0.01	0.01
Mg <sup>2+</sup>	0.00014	0.00092	0.00066
Ca <sup>2+</sup>	0.0089	0.0061	0.0044
pH	6.5	5.7	6.4
Temperature (°C)	85	95	95

changes in the fluid chemistry (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub> concentration or salinity) and/or temperature. Temperature and pressure conditions during one run are constant. Because of the uncertainties associated with the fluid composition and reaction conditions; the parameters  $T$ ,  $P$  and fluid composition (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub> concentration and salinity) were in addition changed as part of a sensitivity study. A closed system run allows determining the equilibration time of the fluid with the rock. The advective velocities implied during open system, dynamic runs are chosen as such that the fluid leaves the volume, with length  $dx$ , prior to equilibration.

Envisaging the implementation of the calculated reaction rates in a reactive pore network model that can address only one reaction, each simulation addresses one dissolution or precipitation reaction. The results therefore reflect a simplified geological situation. Each diagenetic process is simulated, according to one or more scenarios. The scenarios are selected, based on detailed work on the Arab C Formation and on background literature of the geological history of the study area (Mitchell *et al.*, 1988; Meyer and Price, 1992; Cantrell and Hagerty, 2003; Swart *et al.*, 2005; Lindsay *et al.*, 2006; Ehrenberg *et al.*, 2007; Morad *et al.*, accepted). The maximum geological duration of the diagenetic events (in My) is derived from the burial curve of the study area (Morad *et al.*, accepted) and aids in eliminating unrealistic scenarios.

The volume that is dissolved/precipitated during reaction is obtained from  $\mu$ -CT images. The reaction rates and flow velocities obtained by geochemical modeling are compared to and used as a reference for the Peclet (Eq. 2, see below) and Peclet-Damköhler number (Eq. 3, see below) in the PNM-R. The calculated reaction rates (volume dissolved/precipitated per time unit) reflect the rate of dissolution/precipitation in a realistic geochemical space, but can not account for heterogeneities at the pore scale and changes in the fluid path. The 3D volume of dissolution or cementation, obtained from CT images and the maximum geological duration of the diagenetic event (in My), as described in literature, demonstrate the necessity to study far-from-equilibrium geochemical systems in order to achieve sufficiently fast reaction progress with time.

## 2.5 Reactive Pore Network Modeling (PNM-R)

The PNM technique was originally developed to calculate multiphase flow properties of a porous medium (*e.g.* relative permeabilities, capillary pressure, resistivity index) from a pore structure characterization. It can account for various phenomena occurring at pore scale and was therefore also found appropriate to identify the change in structure caused by the dissolution/precipitation mechanisms (Algive *et al.*, 2009a) and the consequences on petrophysical properties (porosity and permeability). Using the pore network approach has the

advantage of reflecting the structure key characteristics (connectivity, tortuosity, etc.) while simplifying the geometry features. The pore throats are modeled by basic geometries, such as cylindrical, triangular and elliptical capillaries, whereas the pore-bodies are represented by spheres or cubes. Thus, in each element (pore body or throat), the reactive transport can easily be upscaled and the scale factors determined, according to the microscopic dimensionless numbers of Peclet and Peclet-Damköhler (Algive *et al.*, 2009b).

The used Reactive Pore Network Model can be divided into three main tasks. Firstly, the reactive transport scale factors ( $\gamma^*$ ,  $v^*$  and  $D^*$ ) must be determined for each basic geometry used in PNM. Secondly, the concentration field can be determined analytically by:

- solving the macroscopic reactive transport Equation (1) in each throat and;
- doing a mass balance nearby each pore of the network. Finally, the structural modifications and their impacts on petrophysical properties are computed.

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{v}}^* \bar{c}' - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla \bar{c}') + \bar{\gamma}^* \bar{c}' = 0 \quad (1)$$

with  $c' = \frac{c - c^*}{\bar{c}_0 - c^*}$

where  $\bar{c}'$  is the normalized mean chemical disequilibrium of the element (*i.e.* pore body or pore throat in a Pore Network Model). Three macroscopic coefficients appear in the previous transport equation:

- $\bar{\gamma}^*$  the volumetric apparent reaction rate coefficient, which takes into account source/sink terms due to surface and possibly volume reactions;
- $\bar{\mathbf{v}}^*$  the macroscopic velocity vector of the solute, different from the mean velocity of the fluid because of reactions;
- $\bar{\mathbf{D}}^*$  the dispersive tensor, which is not equal to the classical Taylor-Aris dispersion.

The pore size distribution before and after reaction can be compared to qualitative observations and quantitative  $\mu$ -CT results. Furthermore, background geological information and reaction rates obtained from geochemical simulations can be used to constrain the pore network modeling conditions and parameters. It is, in fact, possible to estimate the above-mentioned dimensionless numbers of Peclet ( $Pe$ ) and Peclet-Damköhler ( $PeDa$ ) that define the regime of dissolution/precipitation in which the system will evolve from the geochemical simulation results. The Peclet number is defined as the ratio of convection to diffusion time. The  $PeDa$  number compares the diffusion and intrinsic reaction characteristic times:

$$Pe = \frac{\bar{v}l}{D} \quad (2) \quad \text{and} \quad PeDa = \frac{\kappa l}{D} \quad (3)$$

where  $\bar{v}$  is the Darcy flow rate,  $l$  the mean radius over the network,  $D$  the molecular diffusion and  $\kappa$  the intrinsic rate constant of the surface reaction.

More details on the PNM-R characteristics and construction are provided in Laroche and Vizika (2005). At first, this model has been developed for three-dimensional cubic lattice networks. With the progress of the reconstruction algorithm and  $\mu$ -CT resolution, this model has been generalized to the use of equivalent, complex networks. Such a network provides a better understanding of the porous media structure and its consequences on dissolution/precipitation patterns.

### 3 APPLICATION TO ARAB C DOLOSTONE

#### 3.1 Diagenesis

The studied Arab C dolostone rock consists of subhedral to euhedral dolomite rhombs (20-100  $\mu\text{m}$  diameter), building a homogeneous fabric with intercrystalline microporosity and minor moldic and vuggy porosity (Lønøy, 2006) (*Fig. 2a*). The present porosity constitutes 18.5% (*Fig. 1*). The process of early dolomitisation is non-fabric preserving. A transparent, euhedral dolomite cement occurs as rims around the cloudy, inclusion-rich replacement dolomite or as euhedral rhombs in intercrystalline porosity (*Fig. 2b*). Minor moldic porosity is the result of dissolution of previous, unstable carbonate grains. Some larger, irregular vuggy pores also exist between dolomite crystals suggesting a dolomite dissolution event prior to late anhydrite cementation (crystal size: 200-400  $\mu\text{m}$ ; *Fig. 2b, c*). Anhydrite crystals replace dolomite in places. The late anhydrite phase suffered from alteration and is locally surrounded by celestine. The latter is only visible in reconstructed  $\mu$ -CT images and not in the available thin section. Minor patches of late poikilotopic calcite fill, in places, intercrystalline porosity.

The present reservoir properties chiefly reflect diagenetic modifications postdating sediment deposition, *i.e.* dolomitisation-dolomite cementation creating a connected intercrystalline pore network, followed by minor dolomite dissolution and finally anhydrite cementation/replacement. These different steps in the diagenetic history of the rock sample are illustrated in Figure 3. In the following, we will focus on three relevant diagenetic time steps. Time 0 represents the original, intercrystalline pore structure following dolomitisation. Time 1 refers to the pore structure following dolomite dissolution, prior to anhydrite cementation/replacement. Time 2 refers to the actual pore structure following anhydrite replacement and cementation.

#### 3.2 Equivalent Pore Network Reconstruction and Numerical Transport Simulation

The fabric of the dolostone appears homogeneous in CT images of the 23 mm and 5 mm diameter plug. Two adjacent  $1\,000 \times 1\,000 \times 1\,000$  pixels volumes were extracted from the miniplug (resolution 1.5  $\mu\text{m}$ , total volume: 6.7  $\text{mm}^3$ ). The porosity% was calculated for several volumes of increasing

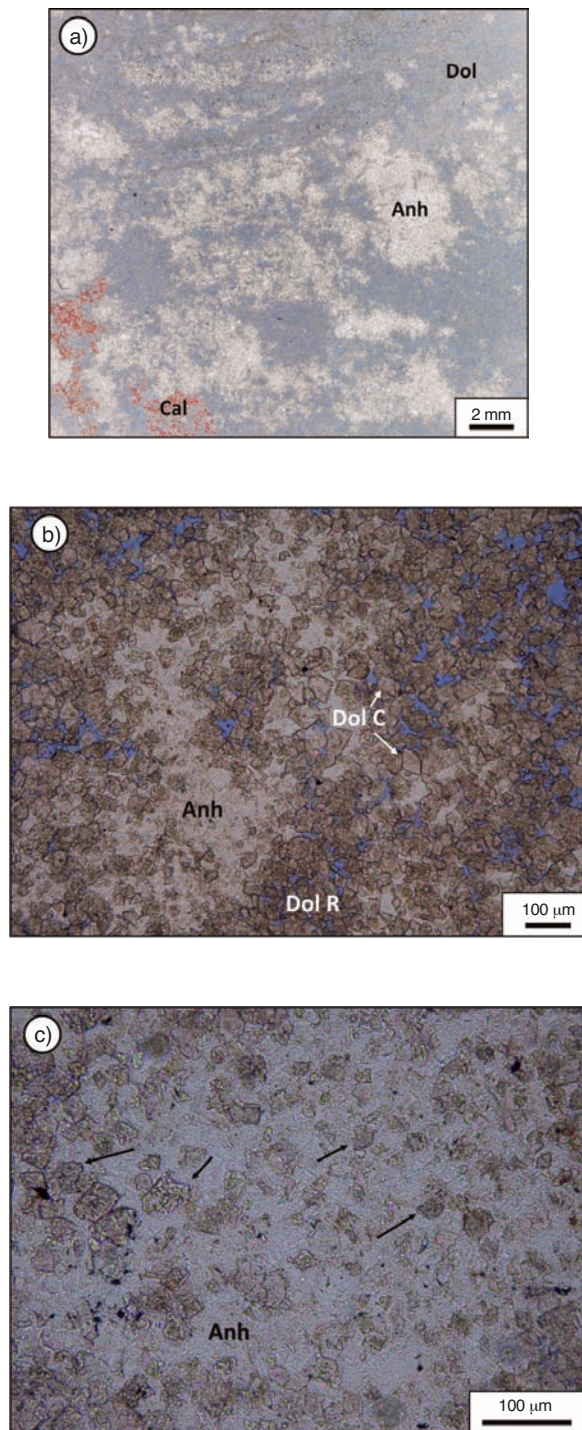


Figure 2

a) Overview transmitted light microscopic image of stained dolostone sample. Anh = anhydrite, Calc = calcite, Dol = dolomite; b) Detailed transmitted light microscopic image showing the dolostone fabric. Anh = anhydrite, Dol R = replacive dolomite, Dol C = dolomite cement; c) Detail with arrows indicating partly dissolved dolomite crystals with corroded margins seemingly floating in a poikilotopic anhydrite crystal. Anh = anhydrite.

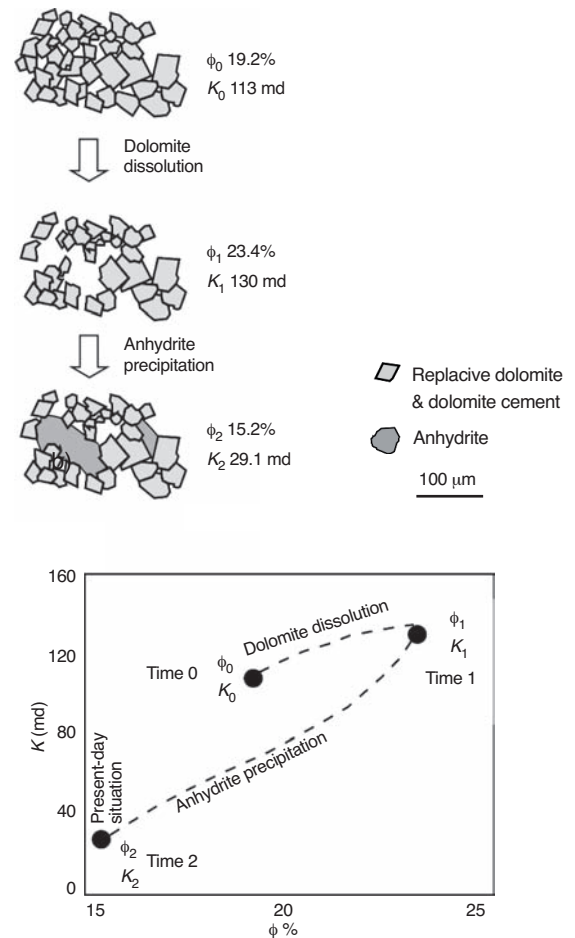


Figure 3

Schematic illustration of changes in rock fabric as a result of dissolution/precipitation processes that affected the dolostone rock. These diagenetic processes resulted in porosity-permeability modifications as illustrated at the bottom (values derived from PNM-R simulations).

size indicating a Representative Elementary Volume (REV) of  $5.4 \text{ mm}^3$  (Fig. 4). The pore (throat) size distribution obtained by mercury intrusion (Fig. 1b) indicates that with a  $\mu$ -CT resolution of  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ , 90% of the porosity is captured and fine intercrystalline pore connections can be imaged.

The gray scale  $\mu$ -CT images show four different constituents (Fig. 5a), i.e. from black to white: air in pores, dolomite, anhydrite and celestine. Although four constituents can be visually distinguished, the gray scale histogram shows only three peaks (Fig. 5b). Gray scale contrasts are successfully improved and the image is smoothed by applying a “mean” filter in ImageJ (i.e. each pixel is replaced by its neighbourhoods mean). Volumetric percentages of each phase, calculated after segmentation, are listed in Table 2. The resolved porosity of 16% approaches the lab measurement (18.5%) with 90% of the porosity captured, as expected.

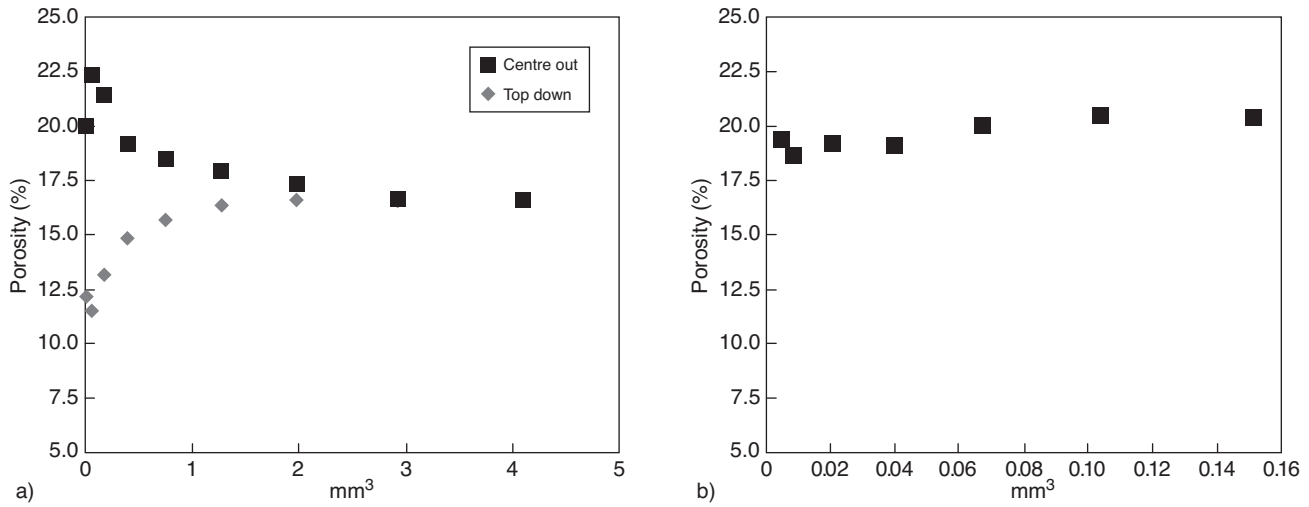


Figure 4

Calculation of visible porosity% for increasing volumes to investigate the representative elementary volume of the studied sample.

- a) Time 2 - reconstructed volume 1 000 × 1 000 × 1 000 pixels, 1.5 μm resolution. The two curves represent two sampling schemes for the volumes: increasing volumes around the centroid and volumes increasing downwards from the upper surface of the dataset;
- b) Investigation of representative elementary volume for porosity in the smaller box used to reconstruct the pore space at time 0 (max 0.16 mm³, 1.5 μm resolution).

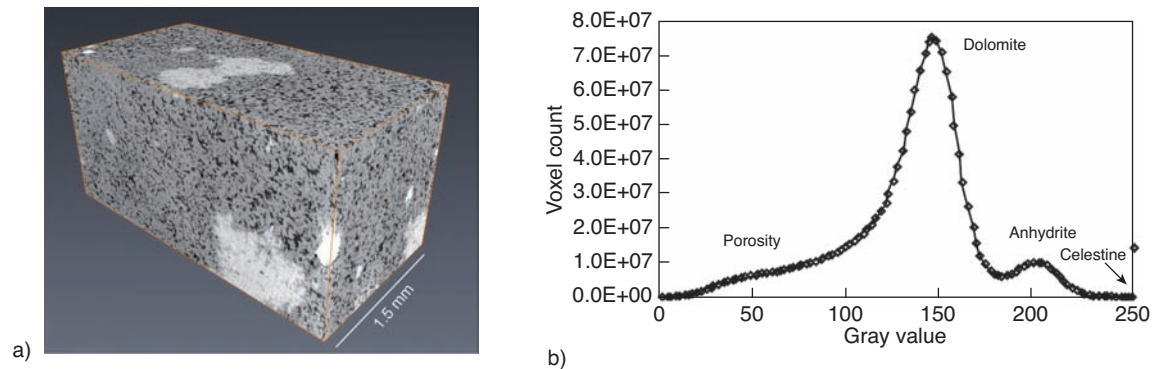


Figure 5

- a) 3D gray scale view of μ-CT scan (2 000 × 1 000 × 1 000 pixels); b) Gray level histogram.

TABLE 2

μ-CT quantification results for the dolostone sample.  
XRD = X-ray diffraction

	Dolomite	Anhydrite	Celestine	Total porosity	Volume percolating cluster
Vol.%	74.8	8.1	1.1	16.0	15.3
Wt%	88.2	10.0	1.8		
XRD wt%	95.4	3.6	1.0		

Visual evaluation of the segmentation is satisfactory, though the volumetric percentages of dolomite, anhydrite and celestine differ slightly from those experimentally measured by XRD on adjacent plug material (Fig. 1, Tab. 2).

Different steps of the pore network building procedure are illustrated in Figure 6. The segmented pore space shows an important percolating cluster that constitutes 95% of the total resolved porous volume. The cluster encloses the largest, connected porous volume and is further used in the reconstruction of an equivalent 3D pore network for transport property simulations. The quality of the partitioning is appreciated qualitatively and validated quantitatively through the comparison between simulated and measured petrophysical properties. First, mercury injection curves are compared. The simulated curve is in good agreement with the experimental values (Fig. 7). Not the entire curve could be reproduced as the 10% smallest pores fall below the CT resolution. In a second and more sensitive step, the permeability value is

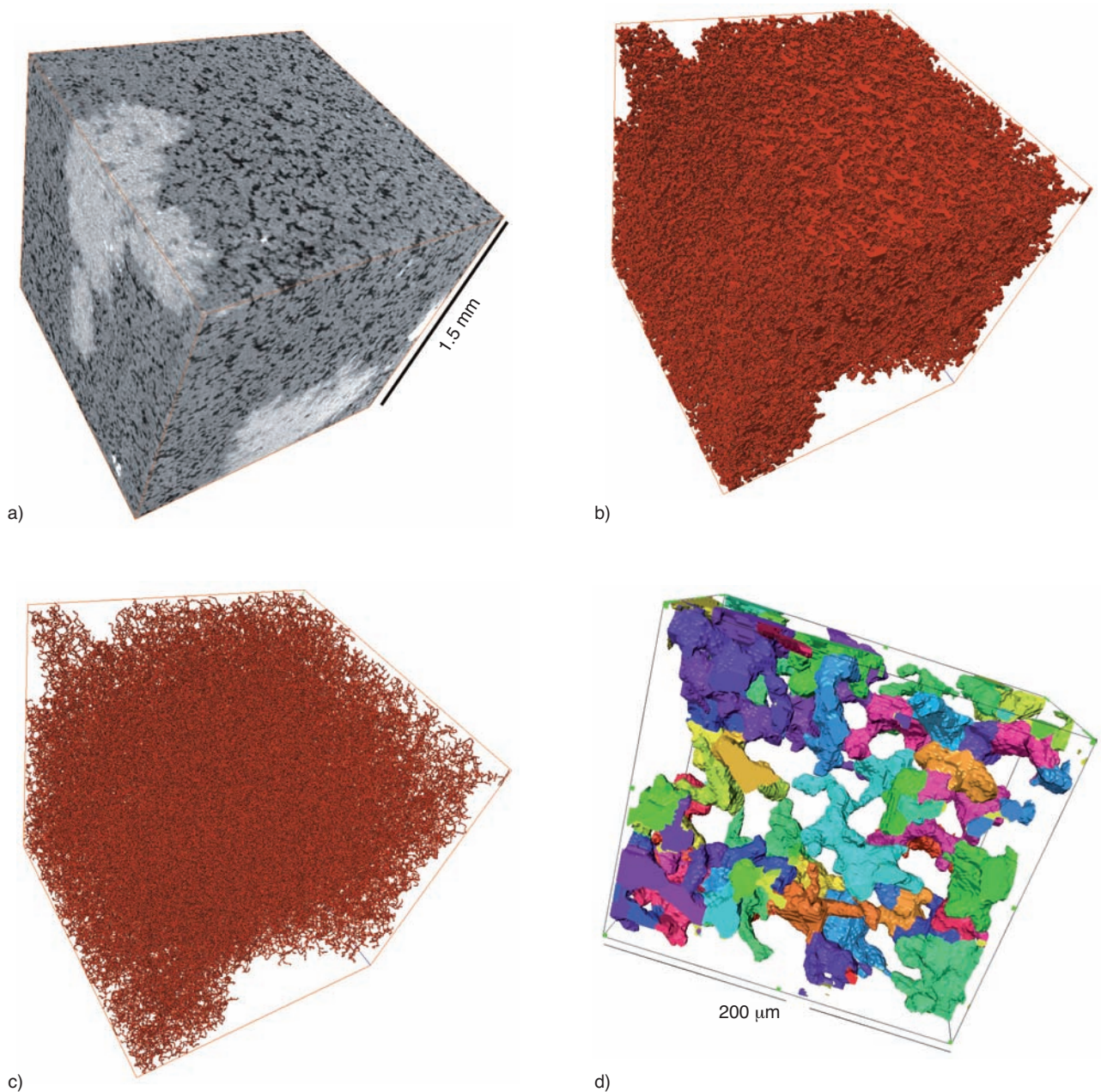


Figure 6

Equivalent network building of the present-day pore structure (time 2). a) 3D-gray scale view of  $\mu$ -CT scan ( $1\,000 \times 1\,000 \times 1\,000$  pixels); b) Segmented image with porosity in red, following binarisation step; c) 3D skeleton representation as lines in the center of pores, preserving the original pore topography; d) Enlarged view of part of the partitioned pore space. Each separate pore has a color distinct from its neighbouring pores.

calculated from the equivalent network yielding a value of 29.1 md, very similar to the experimental value of 31.0 md measured on a 23 mm diameter core plug.

Following the pore partitioning step, statistics on the pore size and pore connectivity are calculated, which can aid in a quantitative 3D rock fabric description. The pore size distribution is shown in Figure 8 as a frequency distribution.

Pore radius refers to the radius of a volume-equivalent sphere of the pore. The pore size distribution shows a main peak for radii between 10 and 16  $\mu\text{m}$ , corresponding to the intercrystalline porosity. No pores with a radius larger than 35  $\mu\text{m}$  were reconstructed. When comparing to the pore throat size distribution, pore radii are about 2.5 to 4 times larger than the most frequent pore throat radii. The pore coordination number refers

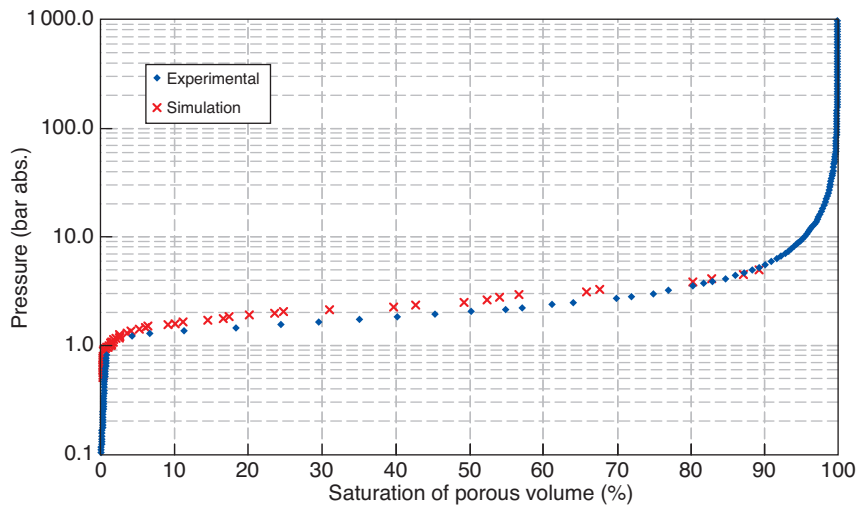


Figure 7

Simulated and measured mercury injection capillary pressure curve for the present-day pore structure (time 2).

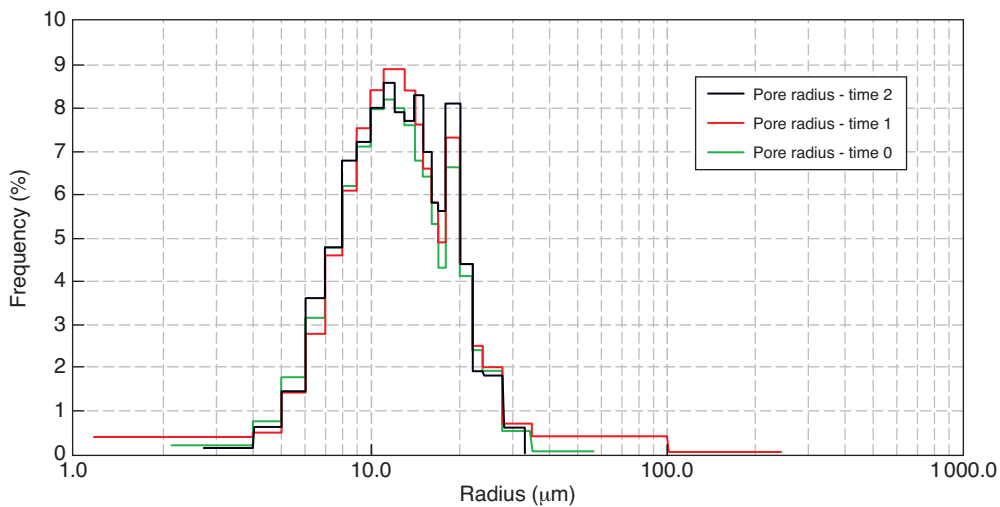


Figure 8

Pore size distribution (in % of number of pores) for the three studied time steps: time 0 to time 2 (Fig. 3). Radius refers to the radius of a sphere with equivalent volume for the pore sizes.

to the number of channels that connect to a specific pore. The pore coordination number distribution is illustrated in Figure 9 and shows that coordination 3 is the most common, but coordination numbers exceeding 10 occur. No trend is apparent between pore sizes and the pore coordination numbers.

### 3.3 Ancient Pore Networks

Following the successful reconstruction of the present pore space and simulation of its transport properties, equivalent pore networks have been reconstructed at former diagenetic

steps as fluids, like hydrocarbons, might have migrated through varying pore networks, throughout the diagenetic history. The different diagenetic steps that are addressed here are illustrated in Figure 3 together with their calculated porosity and simulated permeability characteristics. Time 0 represents the original, intercrystalline pore structure following dolomitisation. Time 1 refers to the pore structure following dolomite dissolution, prior to anhydrite cementation/replacement. Time 2 refers to the actual pore structure following anhydrite replacement and cementation. Results of the latter time step are outlined in the previous section.

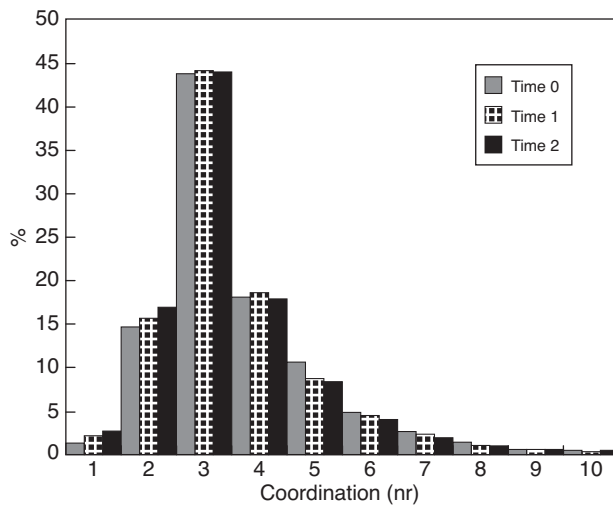


Figure 9

Frequency of coordination numbers for the three studied time steps 0 to 2.

The intercrystalline pore structure at time 0 is approached by subselecting smaller volumes (0.11 and 0.21 mm<sup>3</sup>), thereby avoiding the presence of anhydrite/celestine and the possible interference of anhydrite replacement. The porosity% was calculated for increasing volumes to verify the REV. The porosity% changes only slightly with increasing volume and volumes larger than 0.07 mm<sup>3</sup> were found to be representative (Fig. 4b). The reconstructed image should however be regarded as an approximation as it is impossible to account for the effect of late dissolution events. The calculated porosity values of 19.8 and 17.0% (Tab. 3) are slightly higher than the present-day porosity values (16%). More than 91% of the time 0 pore space makes up a percolating pore cluster that is suitable for permeability calculations. The simulated permeability of 113 md is higher than the present sample permeability (31 md) and suggests better pore connectivity for a similar porosity value. The pore size distribution is comparable to the present-day situation, but smaller pores with radii <14 μm are more common (Fig. 8).

TABLE 3

μ-CT quantification results for time step 0 and 1

	Volume	Total porosity	Percolating cluster	Simulated permeability
Time 0				
Subvolume 1	0.21 mm <sup>3</sup>	19.8%	19.2%	113 md
Subvolume 2	0.11 mm <sup>3</sup>	17.0%	15.4%	
Time 1	6.0 mm <sup>3</sup>	25.5%	23.4%	130 md

The pore structure at time 1, following dissolution, is reconstructed by considering the volume of anhydrite and celestine as pore space. The calculated porosity value for a double 2 000 × 1 000 × 1 000 volume shows an increase to 25.5%, compared to the porosity at time 0. When anhydrite and celestine are considered pore space, part of dolomite, entirely enclosed by anhydrite, becomes unconnected to the main rock. To allow the reconstruction of a porous network at time step 1, those “floating” volumes of dolomite have to be considered as porous space. These operations yield an approximation of the connected porous space at time 1 with a largest percolating cluster porosity of 23.4%. The segmented pore volume, the pore structure skeleton and the partitioned pore space figures show a network of smaller, intercrystalline pores connecting larger, “vuggy” pores (Fig. 10). The pore size distribution (Fig. 8) demonstrates the presence of few larger pores with diameters of more than 35 μm, up to 242 μm. The distribution of the coordination numbers however remains nearly identical for all the studied time steps. In spite of an important increase in porosity, the simulated sample permeability changes only slightly (130 md). It should be noted that upon reconstruction of the pore structure at time 1, all anhydrite is turned into porosity and partial anhydrite replacement of dolomite crystals could not be taken into account. As a result, the total amount of porosity increase, created by “dolomite dissolution” is overestimated.

### 3.4 PNM-R: Simulation of Changes in Petrophysical Properties During Diagenesis

The reactive pore network simulations presented here involve the initial network (time 0: before dolomite dissolution) through the different steps of diagenesis (Fig. 3). The time 0 pore network counts roughly one tenth of the number of nodes present in the two other networks at time 1 and time 2. As a consequence, computing time and instabilities due to complex network configurations are largely reduced by using the time 0 pore network as a starting point. This approach implies that, at time 1, the network used to start the anhydrite precipitation step will be the network obtained at the end of the dolomite dissolution step (Fig. 11).

During each step of the simulated diagenetic evolution, the reaction regime is fixed by the afore-mentioned dimensionless numbers of Peclet and Peclet-Damköhler. The transport-reaction regime that operated through the three diagenetic steps can already be roughly assessed by looking at the respective porosity and permeability values for the three steps that were quantified and simulated using the reconstructed 3D pore networks from each time step. The petrophysical properties found for time 0 and time 1 reveal a reduced rise of permeability for a significant rise of porosity (Fig. 3, 11a). It suggests that during the first step, dissolution occurred preferentially in the pore bodies rather than in the pore throats. Between time 1 and time 2 (Fig. 11b), the drop



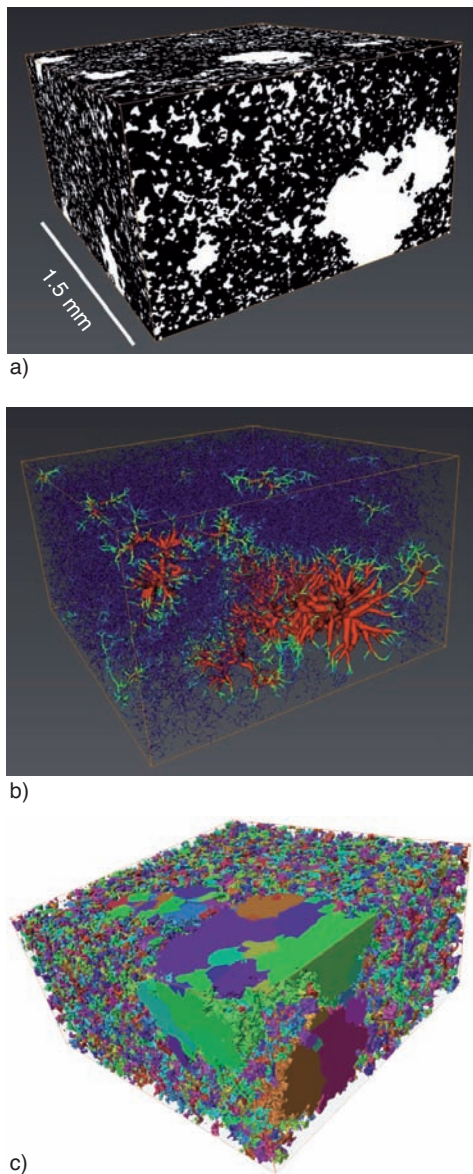


Figure 10

Equivalent network building for time step 1, prior to anhydrite cementation. a) Porosity in white following image binarisation; b) 3D skeleton representation with assigned minimum distance to the porosity border. Color gradation from blue to red with increasing pore radius; c) Detail of the partitioned pore space showing the dual porosity system at this time step. Vuggy pores are well connected with the rest of the pore system. Each separate pore has a color distinct from its neighbouring pores.

the dissolution step and the precipitation step. Advective flow rates used in the geochemical simulations are between 0.002 and 0.5 m/y (based on Whitaker *et al.*, 2004). It is therefore reasonable to assume that the flow is governed by diffusion rather than by convection. The following numerical study is therefore limited to Peclet numbers ( $Pe$ ) lower than 1. The Peclet-Damköhler number ( $PeDa$ ) is assumed to be low as well because of the slowness of chemical reactions in the given geological situation.

At first, we investigated the appropriate regime of dissolution to evolve from the porosity-permeability values at time 0 to the petrophysical properties of time 1 (Fig. 11a). During this first step, several couples of  $Pe$  and  $PeDa$  numbers have been tested. A PNM-R simulation for a Peclet number of 0.1 and a Peclet-Damköhler of 0.01 returns the end point closest to the simulated porosity-permeability values for the time 1 equivalent pore network (Sect. 3.3). The porosity-permeability path for this reactive-flow regime in Figure 11a indicates a minor increase in permeability for the given porosity change. This pattern points to dissolution preferentially in pore bodies and not in pore throats. Such a phenomenon was indeed expected after analysing pore size distributions of the time 1 pore network, based on the  $\mu$ -CT images (Fig. 8). It should however be born in mind that, as outlined above, time 1 is, in part a fictive end step of the dissolution process.

The simulations of the anhydrite precipitation step start from the end point of the previous step, *i.e.* using the pore network obtained at the end point of the dolomite dissolution step. Any end point of the dissolution step, close to the expected porosity and permeability could have been taken as starting point. The choice of this particular starting point has little influence on the simulation results because of the similarity of the pore size distributions and the localisation of the dissolution. During this second step, fewer couples of  $Pe$  and  $PeDa$  have been tested (Fig. 11b). In fact, instabilities occurred while simulating the precipitation phase due to clogged pore throats that modify the main flow path. Even for the completed paths, it can be noticed that most porosity-permeability curves show a similar change in gradient (“bump”), which indicates a modification of the main flow path. When the main flow path changes, the chemical disequilibrium field is modified and causes a radical change in the regime of precipitation. The results show that only one run has reached porosity values comparable to the expected 15.2% of the time 2 pore network (Sect. 3.2) with a permeability sufficiently close to the expected one. When taking a closer look at the pore size distribution after precipitation, precipitation took place along the main flow path in connected larger pore bodies, but never totally clogged big pore bodies as seen in  $\mu$ -CT images. Furthermore, small pore bodies and pore throats are (nearly) closed, explaining the important permeability drop. However, instabilities during simulation must be solved before further information can be obtained.

of permeability is impressive. It suggests that precipitation could have taken place uniformly, but certainly in pore throats.

The latter observations form the start for several runs to seek plausible reactive transport regimes that operate during

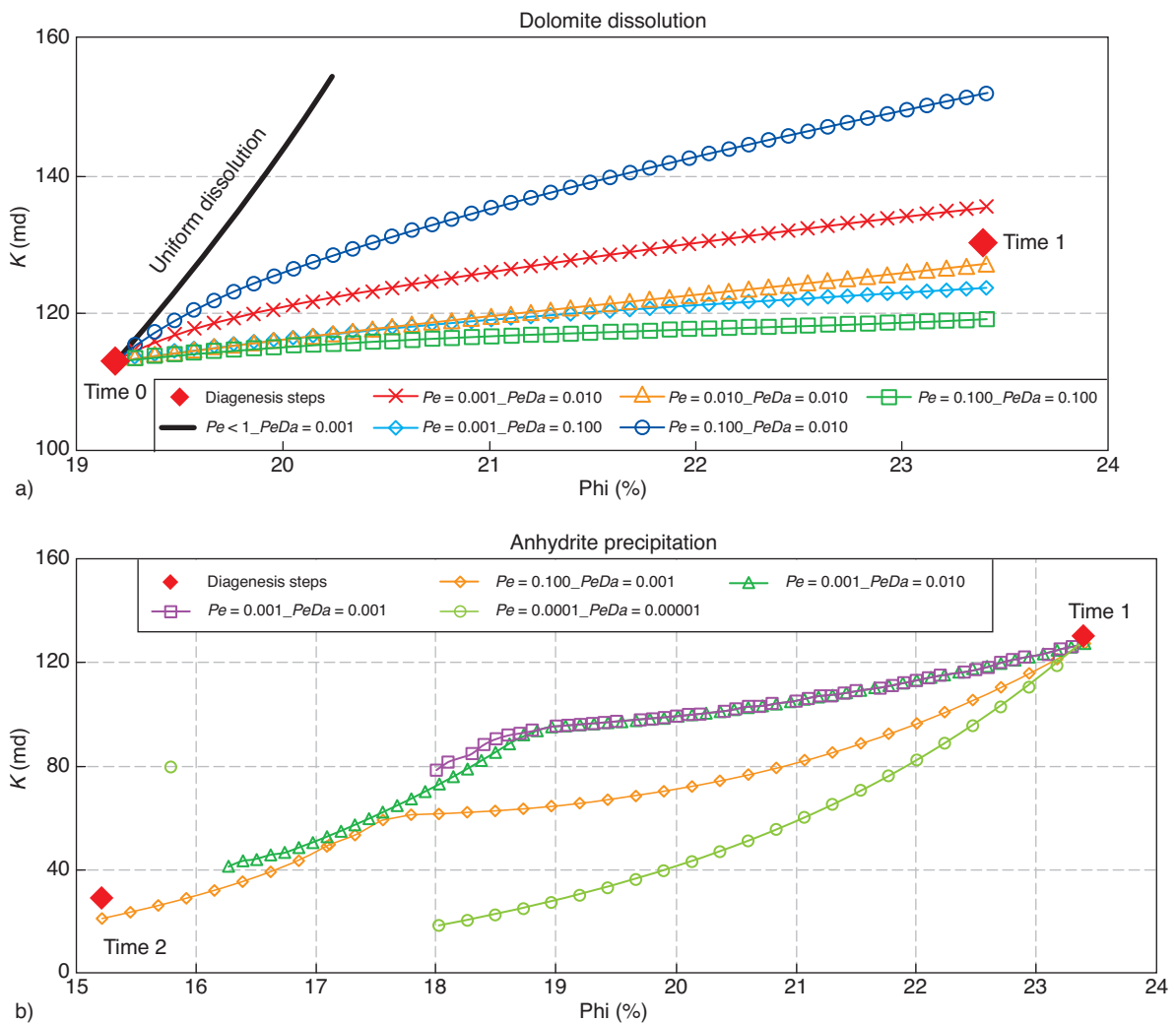


Figure 11

Porosity-permeability paths for different Peclet ( $Pe$ ) and Peclet-Damköhler ( $PeDa$ ) numbers in the case of dolomite dissolution a) and anhydrite precipitation b). See Equation (2) and (3) for equation of  $Pe$  and  $PeDa$  respectively. The dimensionless  $Pe$  number is a measure for convection versus diffusion; the  $PeDa$  number is a measure for diffusion versus reaction times.

### 3.5 Reaction Path Modeling

Table 1 lists the chemical compositions of the waters used in the geochemical simulations. Table 4 shows the chemical and physical input parameters that are varied during the different simulations. Two diagenetic processes were simulated, *i.e.* dolomite dissolution and anhydrite cementation. For each process, the burial conditions and geological framework are first defined, based on former, elaborate diagenetic work on the studied lithologies. Secondly, the results of the different simulations are discussed.

Quantitative estimation of porosity before and after dolomite dissolution shows a maximum porosity increase

of 7%. We assume a depth between 2.4 and 2.6 km, temperatures of 85° to 95°C and a maximum duration of about 40 My (Gasparrini, pers. comm.). At this moment the Arab Formation became buried as a result of the formation of fault thrusts and the emplacement of the Oman ophiolites (Alsharhan, 1989). From oil-bearing inclusions in replacive dolomite, it is clear that oil-bearing fluids from depth were allowed to migrate upwards to the Arab Formation, prior to anhydrite cementation (Gasparrini, pers. comm.). The geological situation probably favoured faulting and could allow the migration of fluids related to the maturation of organic matter, present in *e.g.* the Diyab Formation (Upper Jurassic; Alsharhan, 1989) to migrate upward rapidly. A scenario is

TABLE 4

Chemical and physical input parameters that are varied during different reaction path simulations. My = million years, SI = saturation index

Dolomite dissolution (time 0 to time 1)		
Porosity change	7%	
Grain radius dolomite	50 $\mu\text{m}$	
Duration event	unknown (assume 40 My)	
Flow velocity	0.5 m/y	
CO <sub>2</sub>	0.015 (mol/kg)	0.050 (mol/kg)
Cooling	$\Delta T = 10^\circ$	
Temperature	85°C	95°C
SI calcite	-0.39	-0.03
SI dolomite	-0.43	-0.16
SI anhydrite	-0.13	0.01
Anhydrite cementation (time 1 to time 2)		
Porosity change	9%	
Grain radius dolomite	50 $\mu\text{m}$	
Grain radius anhydrite	300 $\mu\text{m}$	
Duration event	40 My	
Flow velocity	2 mm/y	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.07 (mol/kg)	
Ca <sup>2+</sup>	0.005 (mol/kg)	
Na <sup>+</sup>	2.82 (mol/kg)	3.42 (mol/kg)
Cl <sup>-</sup>	3.3 (mol/kg)	3.7 (mol/kg)
Temperature	95°C	105°C
SI calcite	-0.34	-0.13
SI dolomite	0.04	0.22
SI anhydrite	-0.24	0

therefore examined in which dolomite dissolution is related to an increase in CO<sub>2</sub> in solution and possibly the cooling of upward migrating formation waters. The simulation temperature and CO<sub>2</sub> concentration are varied (Tab. 4), to address the variability of the results. The results indicate a duration of 18 000 to 36 000 years to complete 7% of dolomite dissolution. The concentration of CO<sub>2</sub> in solution (0.015 to 0.05 mol/kg; pH of 4.8 to 6.6) plays a major role and is capable of halving the total, estimated reaction duration. In addition, a one order increase in fluid velocity can decrease the duration to dissolve 7% of dolomite by one order. It is well-known that dolomite is characterized by a reverse solubility. The cooling of a fluid equilibrated with the host rock at 95°C, to 85°C has, however, only a minor impact and this cooling effect is insufficient on its own to dissolve sufficient dolomite in the given time frame. Under conditions of high concentrations of CO<sub>2</sub> in solution, Ca<sup>2+</sup> ions released in solution upon dolomite dissolution lead to anhydrite oversaturation.

Following fault activity, overpressure diffuses rapidly within 10 to 100 years (Appold *et al.*, 2007). This would indicate that to dissolve 7% of dolomite in the studied

rock, 1 800 to 3 600 fault events might have been necessary (calculated total duration, divided by 10 years), or a faulting recurrence time of several tens of thousands years. This is not unrealistic and supports the simulated scenario.

The dissolution of dolomite was followed by, but probably also contemporaneous with, anhydrite precipitation. Fluid inclusion studies indicate that anhydrite formed at temperatures between 95° to 105°C (depth: 2.6 to 2.9 km), implying a maximum time period of 40 My based on the burial curve (Gasparrini, pers. comm.). At this moment, tectonic uplift and compression remain important and might have influenced fluid migration in the basin. Porosity decreases from 25% to 16% during anhydrite plugging. Two scenarios are investigated. At first, the end fluid following dolomite dissolution at 95°C is used to simulate anhydrite precipitation. The reaction is however too slow and concurrent dissolution of dolomite causes a net increase in porosity. In a second case, an increase in salinity, *i.e.* Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> concentration, is imposed on the sulphate- and Ca<sup>2+</sup>-rich pore water composition. This might relate to interaction of pore waters with evaporitic deposits. The simulations indicate a slow reaction and a long time necessary to complete this diagenetic step between 6 My and 13 My. An increase in salinity together with an increase in the temperature of reaction (95° to 105°C) has the largest impact on the calculated reaction duration. The assumed, low fluid flow velocity (0.05 m/y) and limited anhydrite oversaturation of the input fluid explain the important duration of this diagenetic step.

The presented geochemical simulations provide an estimate of the reaction rate in m<sup>3</sup>/s, *i.e.* the dissolved (or precipitated) mineral volume (m<sup>3</sup>) in a given time (s). The calculated reaction rates are constant over time. The volume must be divided by the reactive surface area to obtain the correct, intrinsic reaction rate constant ( $\kappa$ , m/s) used in the *PeDa* expression (Eq. 3). Values for  $\kappa$  (m/s) are between 1 and 3  $\times 10^{-18}$  for dolomite dissolution and between 1 and 8  $\times 10^{-20}$  for anhydrite precipitation.

## 4 DISCUSSION

### 4.1 Approach for Quantitative Diagenesis

The presented approach allows quantifying the rocks' components and a realistic description of the geometry of the 3D pore structure. A good agreement can be achieved between porosity and quantitative XRD measurements, and the  $\mu$ -CT image-based quantification results for a representative sample subvolume. Further validation of the reconstructed 3D pore network by comparison of simulated and measured absolute permeability and Mercury Injection Capillary Pressures (MICP) shows a good agreement, subscribing the applied methodology to reconstruct the 3D pore structure and simulate its transport properties (Youssef *et al.*, 2007b).

Besides the simulation of actual, petrophysical rock properties, this study goes one step further. It demonstrates an approach to approximate and quantitatively describe ancient 3D pore structures starting from  $\mu$ -CT images. Moreover, the equivalent pore networks extracted for relevant diagenetic steps serve as input for Pore Network Models (PNM) that can quantify the petrophysical properties at these time steps. This allows us to move in time and approximate the transport characteristics of realistic reservoir rocks at specific key moments in their diagenetic evolution. The approach therefore prepares the ground for an accurate and full description of rock-types evolving throughout early and late diagenetic events that shape the quality of a reservoir rock.

#### 4.2 Towards the Prediction of Dynamic Petrophysical Properties During Diagenesis

Reactive-PNMs furthermore allow simulating the continuous evolution of transport properties during pore structure modifications for different reactive-transport scenarios. As such, PNM-Rs provide a promising tool to define plausible scenarios for the evolution of pore structure and petrophysical characteristics during diagenetic processes, providing insight in how different rock-types tend to evolve one into another.

Qualitative and quantitative comparison with  $\mu$ -CT observations,  $\mu$ -CT-derived pore size distributions, and the geochemical simulation results allow interpreting and comparison with the PNM-R simulations. Geochemical parameters can be used to guide the choice of appropriate dimensionless Peclet ( $Pe$ ) and Peclet-Damköhler ( $PeDa$ ) numbers for PNM-R (see Eq. 2, 3). At first, it is possible to define the Peclet number from the flow velocities defined in the geochemical model (Tab. 4). This yielded a number of Peclet in the order of  $10^{-5}$  for the dolomite dissolution step (Fig. 11a) with the diffusion parameter  $D$  about  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s,  $l$  of 4  $\mu$ m and  $v$  in the order of 0.02  $\mu$ m/s (Eq. 2). The low Peclet number suggests that transport is chiefly governed by diffusion and not by convection. In the case of the anhydrite precipitation step, the Peclet number is in the order of  $10^{-7}$ . Its even lower value is due to the lower flow velocities that were assumed for this diagenetic step (Tab. 4).

For the first step,  $PeDa$  is varied between 0.01 and 0.1 ( $\kappa$ :  $10^{-4}$  to  $10^{-5}$  m/s) in the PNM-R simulations, while for the second step, simulations were conducted for smaller  $PeDa$  between 0.01 and 0.00001 as a result of the lower  $\kappa$  values ( $10^{-5}$  to  $10^{-8}$  m/s). As outlined in Section 3.5, an idea of the  $PeDa$  number during the dissolution and precipitation reactions can also be gained from the reaction path simulation results. Unfortunately, the  $\kappa$  and thus  $PeDa$  calculated from the geochemical simulation results are not coherent and very much lower (lower than  $10^{-8}$ ) compared to the  $\kappa$  values of the scenarios in PNM-R.

It is necessary to point out, at this stage that the geochemical reaction path simulations are bound by numerous assumptions

that affect the calculated reaction rates. The most important parameters that affect the latter are:

- the kinetic constants, derived from (extreme) laboratory dissolution experiments far from equilibrium (factor  $10^2$  to  $10^3$ ; Palandri *et al.*, 2004);
- the thermodynamic model used for fluid speciation (factor up to  $10^5$  when changing from the Pitzer model to Debye-Hückel);
- changes in the assumed fluid velocity (factor  $10^2$ ; Sect. 2.4);
- the reactive grain surface in contact with the solution (<factor 10; Sect. 2.4);
- the composition of the aqueous solution (maximum factor 10), which is difficult to assess correctly for ancient diagenetic steps, and;
- dissolution and precipitation events were simulated separately while they were at least partly linked during anhydrite replacement of dolomite. Even taking these uncertainties into account, the geochemically modeled diagenetic reactions remain slow, compared to the reactive transport scenarios that were simulated by the reactive pore network models to go from one end point to the next in Figure 3.

The low, geochemical reaction rates, and thus low  $PeDa$  values, obtained by geochemical simulations imply uniform and reversible reaction over the whole network in the reactive pore network model. To illustrate such a scenario, a uniform dissolution/deposition cycle was simulated starting from the time 0 network. When looking in more detail to the dolomite dissolution step, it is likely that the reaction was indeed more homogeneous. As anhydrite replacement of dolomite crystals *versus* anhydrite cementation in pores can not be quantified, the porosity created during the dolomite dissolution step is overestimated. The porosity at time 1 therefore most probably plots at lower values (see arrow and green diamond in Fig. 12). When starting the precipitation step from a point close to the gray curve in Figure 12, a uniform precipitation indeed fits with expected porosity and permeability at time 2 and is in better agreement with the geochemical scenario.

However, when evaluating qualitatively the distribution of anhydrite in the rock sample, anhydrite tends to be concentrated in nodules. So, visual observations indicate that anhydrite precipitation was probably favoured in some places. To reproduce such a heterogeneous distribution in PNM-R simulations, a much higher  $PeDa$  (and  $\kappa$ ) value would be required. This second incoherence between qualitative observations, geochemical simulations and the PNM-R results might reveal a problem of the PNM-R approach in its present form. The PNM-R in its actual form does not account for the possibility that the location of precipitation/dissolution phenomena in nature might be favoured at some places as a result of the diagenetic history of the pore surface or the presence of nucleation sites. To address this effect of preferential reaction at

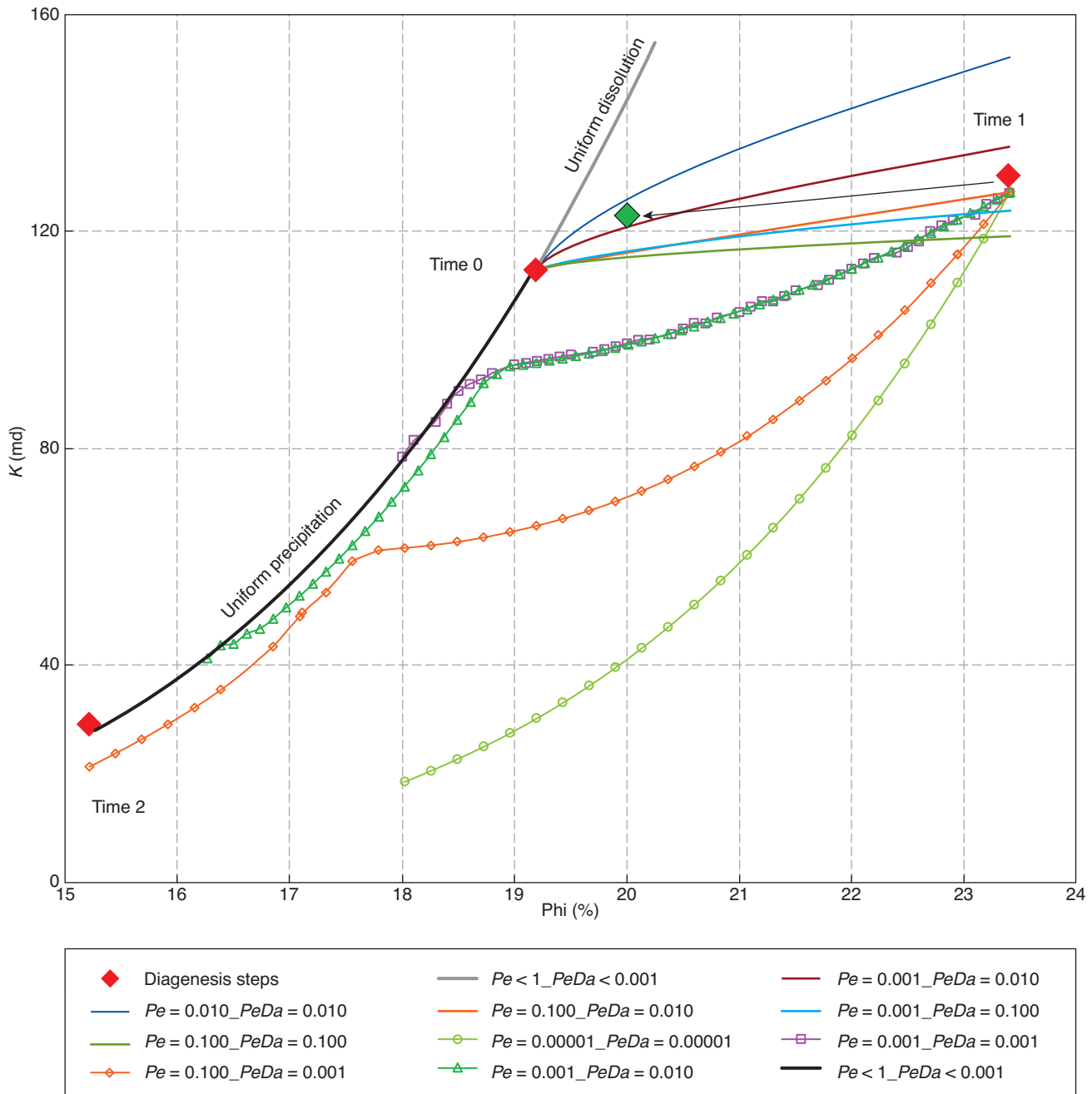


Figure 12

Porosity-permeability paths for different Peclet ( $Pe$ ) and Peclet-Damköhler ( $PeDa$ ) for the two diagenetic steps investigated. The dimensionless  $Pe$  number is a measure for convection *versus* diffusion; the  $PeDa$  number is a measure for diffusion *versus* reaction times. An additional, gray and black curve indicates the path for uniform dissolution and precipitation respectively, both starting from the time 0 network. The green diamond between time 0 and time 1 marks the position of a hypothetical time 1 “end point”, in case anhydrite replacement could be accounted for in the workflow.

given places, on the pore structure and porosity-permeability properties, a test could be conducted in which two different (low)  $\kappa$ 's are introduced in the PNM-R for different pore bodies and throats in the network.

In addition, the present diagenetic scenarios that were simulated by PNM-R start from the assumption that porosity and permeability properties evolved continuously along a single path between two end points. Petrographic observations

suggest that anhydrite is partly replaceable with respect to the dolomite phases. At present, we cannot simulate porosity-permeability property changes for precipitation and dissolution processes (*i.e.* replacement) taking place at the same time. In order to better approach the porosity-permeability changes during the process of anhydrite replacement, alternative scenarios should be tested. A first test could be the simulation of multiple (nearly uniform) precipitation – dissolution events that alternate in time and, on a geological time scale, might reflect the replacement process of anhydrite *versus* dolomite.

Following this discussion, current challenges of this study are to verify:

- the application to other case studies with different degrees of heterogeneity and a pluri-modal pore size distribution, possibly including the presence of microporosity (Knackstedt *et al.*, 2006; Youssef *et al.*, 2008);
- the use of representative stochastic networks in PNM-R to reduce instabilities and computation time. PNM-R computations can then provide macroscopic numbers at the core scale (see Algive, 2009b) to help in improving reactive transport modeling during reservoir studies. As for the pore scale, macroscopic coefficients representing apparent reaction rate, velocity vector and dispersive tensor of the solute can be defined. Thus, in integrating a macroscopic advection-dispersion equation similar to Equation (1) in a reservoir model, the concentration field can be determined at this scale while taking into account surface reaction at the pore scale.

## CONCLUSION

A dolostone reservoir rock (Jurassic Arab Formation, Arabian Gulf region) was subjected to an integrated approach to quantify changes in pore structure and predict the evolution of petrophysical properties throughout its diagenetic history:

- classical 2D microscopy shows that processes that affected the reservoir quality are porosity enhancement by dolomite dissolution and porosity destruction by cementation of late anhydrite;
- X-ray  $\mu$ -CT imaging permits the 3D quantification of the volume and distribution of the different sample constituents. The quantification results are in satisfying agreement with experimental He-porosity and quantitative XRD measurements. The reliability of the reconstructed 3D pore network is furthermore validated by comparing permeability and mercury injection capillary pressure measurements with values obtained by pore network transport simulations. A good agreement was found for both parameters;
- to go back in time and investigate the porosity-permeability characteristics of ancient pore networks, characterizing former diagenetic steps, a Pore Network Model (PNM) was applied. The results suggest a porosity increase, with

the creation of some larger (vuggy) pore bodies, but a limited change in permeability following dolomite dissolution. An important drop in both parameters is observed after anhydrite plugging of large pore bodies, but also fine pore bodies and throats;

- to simulate complete porosity-permeability paths during the dolomite dissolution step and subsequent anhydrite precipitation step, reactive pore network models (PNM-Rs) are applied. The final porosity-permeability values of each simulation are compared with the simulated porosity-permeability characteristics of the  $\mu$ -CT derived pore networks. Good approaches can be found for both steps;
- geochemical modeling provides dissolution/precipitation reaction rates and flow velocities, taking into account the geological history and a realistic geochemical environment. Comparisons with equivalent PNM-R model parameters, however, indicate important differences. Problems arise from the fact that the used  $\mu$ -CT-derived pore networks are an approximation of the real networks at former diagenetic steps. Secondly, the reaction rates obtained from geochemical simulations (low Peclet-Damkohler numbers) are very low and would lead to homogeneous instead of heterogeneous anhydrite precipitation in the PNM-R simulations.

This study shows that the combination of a classical diagenetic study with  $\mu$ -CT imaging, PNM(-R) and geochemical simulation results could provide a tool for quantitative rock-typing of reservoir rocks and can be a first step in the direction of numerical modeling of diagenetic processes and subsequent dynamic rock-typing.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank IFP Energies nouvelles for the permission to publish these results. The two reviewers are greatly acknowledged for their useful comments that helped to improve the manuscript.

## REFERENCES

- Algive L., Békri S., Lerat O., Nader F.H., Vizika O. (2009a) Reactive pore network modeling technology to evaluate the impact of diagenesis on the petrophysical properties of a rock, *Paper IPTC 14049* presented at the *International Petroleum Technology Conference*, Doha, Qatar, 7-9 December.
- Algive L., Békri S., Vizika O. (2009b) Reactive pore network modeling dedicated to the determination of the petrophysical property changes while injecting CO<sub>2</sub>, *SPE Paper 124305* presented at the *SPE Annual Technical conference and Exhibition*, New Orleans, Louisiana, USA, 4-7 October.
- Alsharhan A.S. (1989) Petroleum geology of the United Arab Emirates, *J. Petrol. Geol.* **12**, 3, 253-288.
- Appold M.S., Garven G., Boles J.R., Eichhubl P. (2007) Numerical modeling of the origin of calcite mineralization in the Refugio-Carneros fault, Santa Barbara Basin, California, *Geofluids* **7**, 79-95.

- Bemer E., Lombard J.M. (2010) From injectivity to integrity studies of CO<sub>2</sub> geological storage, *Oil Gas Sci. Technol. - Revue IFP* **65**, 3, 445-459.
- Brosse E., Magnier C., Vincent B. (2005) Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO<sub>2</sub>-enriched solutions in core samples: the role of reactive surface area, *Oil Gas Sci. Technol. - Revue IFP* **60**, 2, 287-305.
- Cantrell D.L., Hagerty R.M. (2003) Reservoir rock classification, Arab-D reservoir, Ghawar field, Saudi Arabia, *GeoArabia* **8**, 3, 435-462.
- Christman P.G., Edgar T.F. (1983) Distributed pore size model for sulfatation of limestone, *Am. Institute Chem. Eng.* **29**, 3, 388-395.
- Coelho A.A. (2007) *Topas Academic v4.1*, <http://members.optusnet.com.au/~alancoelho/>.
- Ehrenberg S.N. (2006) Porosity destruction in carbonate platforms, *J. Petrol. Geol.* **29**, 1, 41-52.
- Ehrenberg S.N., Nadeau P.H., Aqrabi A.A.M. (2007) A comparison of Khuff and Arab reservoir potential throughout the Middle East, *AAPG Bull.* **91**, 3, 275-286.
- Fatt I. (1965) The network model of porous media, *The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Transactions* **207**, 144-181.
- Izgec O., Zhu D., Hill A.D. (2010) Numerical and experimental investigation of acid wormholing during acidization of vuggy carbonate rocks, *J. Petrol. Sci. Eng.* **74**, 51-66.
- Knackstedt M.A., Arns C., Ghouse A., Sakellariou A., Senden T., Sheppard A.P., Sok R.M., Averdunk H., Pinczewski W.V., Pady G.S., Ioannidis M.A. (2006) 3D imaging and flow characterization of the pore space of carbonate core samples, *Paper SCA2006-23* presented at the *International Symposium of Core Analysts*, Trondheim, Norway, 12-16 September.
- Laroche C., Vizika O. (2005) Two-phase flow properties prediction from small-scale data using pore-network modeling, *Transport Porous Med.* **61**, 77-91.
- Li L., Peters C.A., Celia M.A. (2006) Upscaling geochemical reaction rates using pore-scale network modeling, *Adv. Water Resour.* **29**, 1351-1370.
- Lindsay R.F., Cantrell D.L., Hughes G.W., Keith T.H., Mueller H.W., Russell S.D. (2006) Ghawar Arab-D reservoir: widespread porosity in shoaling-upward carbonate cycles, Saudi Arabia, in *Giant hydrocarbon reservoirs of the world: from rocks to reservoir characterization and modeling*, AAPG Memoir 88/SEPM Special Publication, Harris P.M., Weber L.J. (eds), pp. 97-137.
- Lønøy A. (2006) Making sense of carbonate pore systems, *AAPG Bull.* **90**, 9, 1381-1405.
- Lucia F.J. (2007) *Carbonate reservoir characterization - An integrated approach*, 2nd edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 336.
- Meyer F.O., Price R.C. (1992) A new Arab-D depositional model, Ghawar field, Saudi Arabia, *SPE Paper* 25576, 1-10.
- Mitchell J.C., Lehmann P.J., Cantrell D.L., Al-Jallal I.A., Al-Thagafy M.A.R. (1988) Lithofacies, diagenesis and depositional sequence; Arab-D Member, Ghawar field, Saudi Arabia, in *Giant Oil and Gas Fields - A Core Workshop*, Lomando A.J., Harris P.M. (eds), Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists, Core Workshop No. 12, 459-514.
- Moldovanyi E.P., Walter L.M. (1992). Regional trends in water chemistry, Smackover Formation, southwest Arkansas: Geochemical and physical controls, *AAPG Bulletin* **76**, 6, 864-894.
- Morad S., Al-Aasm I.S., Nader F.H., Ceriani A., Gasparini M. (accepted) Diagenesis impact on the spatial and temporal distribution of reservoir properties in C and D Members of the Arab Formation (Jurassic), *GeoArabia*.
- Palandri J.L., Kharaka Y.K. (2004) A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, USGS Report.
- Pitzer K.S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.* **12**, 268-277.
- Rieckmann C., Frerich K. (1997) Multicomponent diffusion and reaction in three-dimensional networks: General kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 8, 3275-3281.
- Schechter R.S., Gidley J.L. (1969) The change in pore size distribution from surface reactions in porous media, *Am. Institute Chem. Eng.* **15**, 3, 339-350.
- Snellings R., Machiels L., Mertens G., Elsen J. (2010) Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks, *Geologica Belgica* **13**, 3, 183-196.
- Swart P.K., Cantrell D.L., Westphal H., Robertson Handford C., Kendall C.G. (2005) Origin of dolomite in the Arab-D reservoir from the Ghawar field, Saudi Arabia: Evidence from petrographic and geochemical constraints, *J. Sediment. Res.* **75**, 3, 476-491.
- Whitaker F.F., Smart P.L., Jones G.D. (2004) Dolomitization: from conceptual to numerical models, in *The Geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs*, Geological Society of London, Special Publications 235, Braithwaite C.J.R., Rizzi G., Darke G. (eds), pp. 99-139, London.
- Wood W.W., Sanford W.E., Rahman S.Al Habshi A. (2002). Source of solutes to the coastal sabkha of Abu Dhabi, *GSA Bulletin* **114**, 3, 259-268.
- Youssef S., Han M., Bauer D., Rosenberg E., Bekri S., Fleury M., Vizika O. (2008) High resolution  $\mu$ -CT combined to numerical models to assess electrical properties of bimodal carbonates, *Paper SCA 2008 - Temp Paper#A54* presented at the *International Symposium of Core Analysts*, Abu Dhabi, UAE, 29-30 October.
- Youssef S., Rosenberg E., Gland N., Bekri S., Vizika O. (2007a) Quantitative 3D characterisation of the pore space of real rocks: improved  $\mu$ -CT resolution and pore extraction methodology, *Paper SCA 2007-17* presented at the *International symposium of the Society of Core Analysts*, Calgary, Canada, 10-12 September.
- Youssef S., Rosenberg E., Gland N., Skalinski M., Vizika O. (2007b) High resolution CT and pore-network models to assess petrophysical properties of homogeneous and heterogeneous carbonates, *Paper SPE 111427* presented at the *SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference*, Abu Dhabi, U.A.E., 28-31 October.

Final manuscript received in July 2011  
Published online in February 2012

# Conclusions et perspectives

## 1 Conclusions générales

Le stockage géologique du  $CO_2$  est une des options envisagées à moyen terme pour limiter les émissions de gaz à effet de serre. Or, le  $CO_2$  n'est pas un gaz inerte et aura tendance à acidifier l'eau en place dans les sites de stockage. Cette acidification de l'eau est alors susceptible de modifier la structure de cette roche ainsi que les propriétés de transport des espèces chimiques. Le but de cette étude était de quantifier l'impact du transport réactif sur la répartition d'une espèce chimique et sur la modification de la structure du milieu poreux à l'échelle du réservoir. Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur le transport réactif monophasique d'une espèce dissoute aux temps longs. Pour ce faire, nous avons opté pour une approche multi-échelles considérant successivement (i) l'échelle locale, où les phénomènes d'écoulement, de réaction et de transport sont connus ; (ii) l'échelle du pore, où le transport réactif est représenté par des équations issues de l'écriture moyennée des équations locales ; (iii) l'échelle de Darcy (ou échelle de la carotte), où la structure de la roche est retranscrite par un réseau tridimensionnel de pores interconnectés par des canaux ; et (iv) l'échelle du réservoir, où les phénomènes physiques, au sein de chaque maille constituant le modèle réservoir, sont pris en compte par l'introduction de coefficients macroscopiques issus de l'étude de ces mêmes phénomènes à l'échelle de Darcy, comme par exemple la perméabilité, la vitesse de réaction apparente, la vitesse apparente du soluté et sa dispersion.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'évolution, en régime asymptotique, d'un milieu poreux soumis à un écoulement réactif. L'approche du réseau de pores a été choisie pour simplifier la représentation du milieu poreux. Cette représentation particulière, composée d'éléments (pores et de seuils) à géométries simples, nous a permis d'utiliser les solutions analytiques du problème du transport réactif. Les milieux poreux peuvent être représentés par deux familles de réseaux : les réseaux dont la structure est fixée (cubique par exemple) mais dont les diamètres de chaque élément du réseau sont générés aléatoirement, conformément à une répartition de probabilité représentant le milieu poreux ; et les réseaux issus de la reconstruction d'un milieu réel par micro-tomographie. L'utilisation de l'approche réseau de pores pour représenter la structure et les propriétés d'un milieu poreux permet de mettre en équation et de résoudre l'écoulement d'un fluide ainsi que le transport d'une espèce par un simple bilan de matière aux frontières de chaque pore du réseau. De plus, une fois les champs de vitesses et de concentrations déterminés, l'application de la théorie des moments nous a permis de calculer les coefficients macroscopiques représentatifs du transport réactif à l'échelle de Darcy. Parallèlement, nous avons calculé l'évo-



lution de la géométrie conséquent à la réaction de dissolution/précipitation, ce qui conduit à l'établissement des lois constitutives de porosité/perméabilité, nécessaires à la correcte prise en compte des modifications de structure à l'échelle de Darcy.

Ensuite, nous avons comparé l'approche réseau de pores avec une approche basée sur la résolution directe des équations locales du transport réactif dans un maillage tridimensionnel de voxels. L'objectif de cette comparaison était, bien évidemment, de valider l'approche réseau de pores et de quantifier les écarts dûs aux hypothèses simplificatrices utilisées dans l'approche réseau de pores. Deux réseaux ont été utilisés pour mener à bien cette comparaison. Le premier réseau nous a permis de montrer que les profils transversaux des champs de vitesses et de concentrations peuvent être considérés comme établis le long de chaque canal et similaires à la solution analytique dans un capillaire infini, solution utilisée dans l'approche réseau de pores pour décrire le transport réactif dans les seuils. Nous avons également constaté un accord parfait entre les résultats des deux modèles lorsque la diffusion est dominante ( $Pe$  faible). De plus, lorsque la convection devient importante, le PNM parvient à décrire la répartition globale du soluté, à l'échelle du réseau, de façon cohérente avec les résultats obtenus par l'approche locale malgré les écarts observés entre la solution locale utilisée par le PNM et la solution obtenue par PSM. En effet, en plus de la distribution du déséquilibre, ces deux modèles ont montré des résultats similaires pour les deux nombres macroscopiques relatifs à la réaction et à la convection, et cela, quel que soit le régime d'écoulement.

Le second réseau portait, quant à lui, sur l'étude des régimes réactionnels susceptibles de se produire au sein d'un milieu poreux. Nous avons ainsi pu retrouver les trois régimes réactionnels communément mentionnés dans la littérature, à savoir une réaction uniforme, suivant les chemins d'écoulement préférentiel ou ayant lieu principalement dans les grands éléments. De plus, l'étude de ce second réseau a permis de mettre en évidence, par les deux modèles, l'apparition d'un régime réactionnel intermédiaire qui, à notre connaissance, n'est pas mentionné dans la littérature. L'étude de ce nouveau régime par l'approche réseau de pores a permis d'établir un critère permettant de statuer sur la présence de ce régime. En effet, son apparition est due à la compétition entre la diffusion gouvernant le transport en dehors du chemin d'écoulement préférentiel, et la convection gouvernant le transport au sein de ce chemin. En particulier, ce régime de transition apparaît lorsque le pore le plus grand est sur le chemin d'écoulement préférentiel. Dans ce cas, un pore en dehors du chemin d'écoulement préférentiel est susceptible, en fonction de sa taille, de réagir plus lentement que les éléments constituant ce chemin où la convection tend à accélérer la réaction. Or, seule la cinétique chimique la plus lente influe sur la répartition du soluté en régime asymptotique (les autres cinétiques réactionnelles sont supposées négligeables aux temps longs). L'étude du second réseau a permis de définir un critère d'apparition de ce régime en fonction du diamètre et de la position des éléments les plus grands du réseau, relativement au chemin d'écoulement préférentiel.

Parallèlement, nous avons développé une seconde version du code de résolution du transport réactif dans un réseau de pores qui permet de retranscrire l'évolution du champ de concentration au cours du temps. Grâce à ce modèle, nous avons pu justifier l'établissement du régime asymptotique et quantifier son temps d'établissement. De plus, ce modèle a permis une meilleure compréhension de l'apparition du régime réactionnel intermédiaire grâce à la visualisation au

cours du temps de la compétition entre la convection et la diffusion le long des chemins d'écoulement. Ce second code peut être, bien évidemment, utilisé pour aider à l'interprétation et au dimensionnement d'expériences à l'échelle du laboratoire, même si ce code ne constitue qu'une première étape vers cet objectif.

Le modèle que nous avons développé a ensuite été appliqué à deux domaines complémentaires de l'ingénierie de réservoir, à savoir, l'évolution de l'impact d'un soluté réactif à l'échelle du champ et la quantification des phénomènes diagénétiques.

Afin de prendre en compte tous les phénomènes physiques s'étant déroulés au cours du transport réactif à l'échelle du réservoir, une démarche de couplage entre trois logiciels a été utilisée : un simulateur réservoir, un module de calcul géochimique et le module de transport réactif à l'échelle de la carotte. Grâce à cette démarche, nous avons pris en compte le couplage multi-échelles de ce phénomène à travers les échelles du pore, de la carotte et du réservoir.

Nous avons démontré la faisabilité de cette démarche multi-échelles en l'appliquant sur un réservoir synthétique. Cette application prend la forme d'une résolution du transport réactif au sein d'un réseau de pores déstructuré extrait d'un échantillon réel par micro-tomographie suivi de la modification des coefficients macroscopiques relatifs au transport réactif lors de la simulation d'un scénario d'injection de  $CO_2$  dans un réservoir synthétique. L'étude du réseau de pores a permis d'établir les cartographies de chaque coefficient macroscopique (réaction, convection et dispersion) en fonction des nombres sans dimension régissant le transport réactif. Par ailleurs, l'étude conjointe de ces coefficients et des courbes de porosité/perméabilité a permis de retrouver les trois régimes de dissolution observés numériquement et expérimentalement dans la littérature. Enfin, après la modification des coefficients macroscopiques, nous avons observé des profils bien différents de répartition du panache de  $CO_2$  dans le réservoir synthétique à l'issue des scénarios de simulation. Ainsi, nous avons pu justifier la nécessité d'une détermination pertinente de ces coefficients ; l'approche réseau de pores exposée dans cette thèse semble être un moyen efficace pour alimenter les simulateurs de réservoirs en paramètres représentatifs des échelles du pore et de la carotte.

Le modèle que nous avons présenté tout au long de cette thèse permet de prendre en compte les changements de géométrie induits par une réaction chimique. Outre l'application au stockage géologique du  $CO_2$  à l'échelle du réservoir, cet outil a été employé pour aider à la compréhension d'autres mécanismes impliquant la modification de la structure poreuse par le biais d'une réaction à la paroi. Ainsi, nous nous sommes intéressés à un cycle de dissolution/précipitation afin de simuler l'évolution des propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, facteur de formation...) au cours d'un cycle diagénétique. Nous avons été en mesure de mettre au point une démarche couplée entre les méthodes diagénétiques classiques, les images reconstruites par micro-tomographie, la modélisation du transport réactif en milieu poreux par l'approche réseau de pores et la simulation des réactions géochimiques. Nous avons pu montrer que cette méthodologie pouvait être d'une aide déterminante pour la quantification de la diagénèse, en l'appliquant à une roche carbonatée. Cette démarche peut également constituer une première étape vers le développement d'un outil numérique qui simule les propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, facteur de formation) et d'écoulements polyphasiques (pression capillaire, perméabilités

relatives et indice de résistivité) en l'absence d'échantillons de roche de réservoirs, en prédisant l'évolution de la structure porale du dépôt de grains d'origine. Ceci est bien sûr d'un grand intérêt pour l'industrie pétrolière et les études de caractérisation des réservoirs.

## 2 Perspectives

À l'issue de cette étude, certains points restent à améliorer. Nous proposons quatre axes de développement possibles, en continuité directe de cette étude, basés sur : (i) l'amélioration de la résolution du transport réactif dans les pores du réseau ; (ii) le développement de la résolution temporelle du transport réactif par l'approche réseau de pores ; (iii) la transposition de la démarche à des conditions d'écoulement diphasique ; et enfin, (iv) la systématisation de l'intégration des paramètres macroscopiques représentatifs du transport réactif au sein du simulateur de réservoir.

Nous avons vu, lors de la comparaison avec une approche locale, que la modélisation des pores constitue un point primordial pour l'amélioration du programme développé. Une méthode de résolution des équations locales peut être employée pour résoudre le transport réactif monophasique dans les pores en faisant varier la configuration et le nombre de canaux incidents, le champ de vitesse (quantifié par les  $Pe$  de chaque canal incident) et la vitesse de réaction dans le pore ( $PeDa$ ). Une tabulation des coefficients macroscopiques représentatifs de chaque configuration pourrait alimenter l'approche réseau de pores déjà développée, pour en améliorer la représentativité sans altérer le temps de calcul.

De plus, nous avons vu que la résolution au cours du temps du transport réactif en milieu poreux représente une première étape vers l'aide à l'interprétation et au dimensionnement des expériences en laboratoire. Plusieurs directions de développement peuvent être envisagées afin d'améliorer la prise en compte des phénomènes physiques. Outre la modélisation du transport réactif dans les pores du réseau déjà proposée dans la première perspective, la prise en compte du changement de géométrie induit par la réaction chimique permettrait d'évaluer l'influence du régime transitoire sur les variations des propriétés pétrophysiques. De plus, le changement des conditions initiales afin de modéliser l'envahissement miscible d'un fluide réactif permettrait de prendre en compte l'impact de l'injection d'un fluide réactif sur la face d'entrée.

Nous pouvons également envisager de transposer la démarche proposée dans cette étude à des conditions d'écoulement diphasique dans le but de représenter les conditions de transport réactif dans la zone diphasique d'un projet de stockage géologique de  $CO_2$  (dans le sillage du panache de  $CO_2$  gazeux). Dans de telles conditions, deux phases cohabitent : le  $CO_2$  au centre (*bulk*) et la saumure sursaturée en  $CO_2$  sous forme de film. Il semble alors indispensable d'évaluer les conséquences possibles de la présence d'une phase non mouillante sur la détermination des coefficients macroscopiques du transport réactif pour chaque pore et chaque canal du réseau. Pour conserver le caractère pragmatique de cette approche, les résultats de la théorie des moments employée pour calculer ces coefficients, doivent être validés. Pour les géométries simples utilisées actuellement dans la construction du milieu poreux, une détermination semi-analytique des coefficients phénoménologiques du transport réactif semble possible. Dans un souci de vérification de l'application de cette théorie aux écoulements réactifs multiphasiques et afin de généraliser

ces résultats à des géométries plus complexes, la méthode de marche aléatoire ou la résolution directe des équations différentielles pourront être utilisées.

Un dernier axe de développement de cette étude consiste à finaliser et à améliorer l'intégration des coefficients macroscopiques découlant de l'approche réseau de pores dans le simulateur de réservoir *COORES<sup>TM</sup>*. Nous avons démontré le caractère essentiel de ces coefficients pour une modélisation rationnelle du transport réactif à la grande échelle où le réservoir est représenté par un maillage (discrétisation de l'espace de l'ordre de 100 mètres). Dans notre étude, nous avons supposé que chaque maille de réservoir peut être représentée (à l'échelle d'une sous-maille) par une juxtaposition périodique de réseaux de pores homogènes dont les coefficients macroscopiques sont identiques. La prise en compte des variations des régimes de réaction et d'écoulement entre ces mailles constituerait une avancée déterminante dans la modélisation du transport réactif en milieu poreux à l'échelle du réservoir. De plus, afin de mieux prendre en compte les hétérogénéités de la roche à l'échelle de chaque maille du réservoir, il est possible d'utiliser plusieurs réseaux de pores aux propriétés différentes pour représenter les sous-mailles du modèle réservoir. Enfin, cette approche multi-échelles peut être améliorée en considérant une étape intermédiaire dans le changement d'échelle entre celle du réseau de pores et celle de la sous-maille du réservoir.



# Bibliographie

- ADLER, P. M. : *Porous media : geometry and transport*. Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 0750692367. URL. 25
- ADLER, P. M. , JACQUIN, C. G. et QUIBLIER, J. A. : Flow in simulated porous media. *INT J MULTIPHASE FLOW*, 16(4):691–712, 1990. 25
- AGATSTON, A. , JANOWITZ, W. , HILDNER, F. , ZUSMER, N. , VIAMONTE JR, M. et DETRANO, R. : Quantification of coronary artery calcium using ultrafast computed tomography. *Journal of the American College of Cardiology*, 15(4):827–832, 1990. 25
- ALGIVE, L. et BÉKRI, S. : Method Of Optimizing The Injection Of A Reactive Fluid Into A Porous Medium, April 2011. URL. US20110082678A1. 12, 133
- ALGIVE, L. , BÉKRI, S. , ROBIN, M. et VIZIKA, O. : Reactive Transport : Experiments and Pore Network Modelling. *In SCA*, volume SCA2007-10, 2007. 58
- ALGIVE, L. , BÉKRI, S. et VIZIKA, O. : Pore-Network Modeling Dedicated to the Determination of the Petrophysical-Property Changes in the Presence of Reactive Fluid. *SPE Journal*, 15(3):618–633, septembre 2010. ISSN 1086-055X. URL. 26, 54, 58, 69, 82
- ALVARADO, V. , DAVIS, H. T. et SCRIVEN, L. E. : Effects of pore-level reaction on dispersion In porous media. *Chemical Engineering Science*, 52(17):2865–2881, septembre 1997. ISSN 00092509. URL. 32
- ARIS, R. : On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. Roy. Soc. London*, A235:67–77, 1956. 34, 37
- AURIAULT, J.-L. et ADLER, P. M. : Taylor dispersion in porous media : analysis by multiple scale expansions. *Advances in Water Resources*, 18(4), 1995. URL. 33, 34, 35
- BATTIATO, I. et TARTAKOVSKY, D. M. : Applicability regimes for macroscopic models of reactive transport in porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 120-121:18–26, mars 2011a. ISSN 1873-6009. URL. 35
- BATTIATO, I. , TARTAKOVSKY, D. M. , TARTAKOVSKY, A. M. et SCHEIBE, T. D. : Hybrid Simulations of Reactive Transport in Fractures. *Advances in Water Resources*, (July 2010), 2011c. URL. 33, 34
- BATTIATO, I. , TARTAKOVSKY, D. M. , TARTAKOVSKY, A. M. et SCHEIBE, T. : Hybrid models of reactive transport in porous and fractured media. *Advances in Water Resources*, 34(9):1140–1150, septembre 2011b. ISSN 03091708. URL. 33
- BAZIN, B. : From matrix acidizing to acid fracturing : A laboratory evaluation of acid/rock interactions. *Old Production & Facilities*, 16(1):22–29, 2001. URL. 31
- BÉKRI, S. , THOVERT, J.-F. et ADLER, P. M. : Dissolution of porous media. *Chemical Engineering Science*, 50(17):2765–2791, septembre 1995. ISSN 00092509. URL. 27, 30, 69, 89

- BÉKRI, S. et VIZIKA, O. : Pore-network modeling of rock transport properties : application to a carbonate. *In Society of Core Analysts*, volume 22, page 2006, septembre 2006. URL. 11, 25, 58, 59
- BENSOUSSAN, A. , PAPANICOLAU, G. et LIONS, J.-L. : *Asymptotic Analysis for Periodic Structures*, volume 1978. 1978. ISBN 0444851720. URL. 33
- BERN, M. et EPPSTEIN, D. : Mesh generation and optimal triangulation. *In Computing in Euclidean Geometry. World Scientific*, 1992. 64
- BHAT, S. : Network modeling of permeability evolution of diatomite. *In SPE annual technical conference and exhibition*, pages 805–817, septembre 1998a. 32
- BHAT, S. : Permeability Modification of Diatomite During Hot Fluid Injection. *SPE Western Regional Meeting*, 1998b. URL. 58
- BHATNAGAR, P. , GROSS, E. et KROOK, M. : A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Physical Review*, 94 (3):511, 1954. URL. 29
- BLUNT, M. , ZHOU, D. et FENWICK, D. : Three-phase flow and gravity drainage in porous media. *Transport in Porous Media*, 20(1-2):77–103, août 1995. ISSN 0169-3913. URL. 58
- BOURBIE, T. et ZINSZNER, B. : Hydraulic and Acoustic Properties as a Function of Porosity in Fontainebleau Sandstone. *Journal of Geophysical Research*, 90(B13):11524, 1985. ISSN 0148-0227. URL. 66
- BRENNER, H. : Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A297(1430):81–133, juillet 1980. ISSN 1364-503X. URL. 33, 34, 35, 37, 42
- CANTRELL, D. et HAGERTY, R. : Reservoir rock classification, arab-d reservoir, ghawar field, saudi arabia. *GeoArabia*, 8:435–462, 2003. 156
- CASSOT, F. , LAUWERS, F. , FOUARD, C. , PROHASKA, S. et LAUWERS-CANCES, V. : A novel three-dimensional computer-assisted method for a quantitative study of microvascular networks of the human cerebral cortex. *Microcirculation (New York, N.Y. : 1994)*, 13(1):1–18, janvier 2006. ISSN 1073-9688. URL. 62
- CHARRIÈRE, D. : Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon, 2009. 15
- CHEN, S. et DOOLEN, G. D. : Lattice Boltzmann Method for Fluid Flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30:329–364, 1998. 28, 29
- CHRISTIE, M. : Upscaling for reservoir simulation. *Journal of Petroleum Technology*, 48(11): 1004–1010, 1996. URL. 33
- COLES, M. , HAZLETT, R. , MUEGGE, E. , JONES, K. , ANDREWS, B. , DOWD, B. , SIDDON, P. , PESKIN, A. , SPANNE, P. et SOLL, W. : Developments in synchrotron x-ray microtomography with applications to flow in porous media. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 1(4):288–296, 1998. 25
- COREY, A. : The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Producers Monthly*, 19(1):38–41, 1954. URL. 12, 134
- COURANT, R. et HILBERT, D. : Methods of mathematical physics. *Physics Today*, 7(5):17, 1954. 44

- CUEILLE, P. V. : *Modélisation par Smoothed Particle Hydrodynamic des phénomènes de diffusion présents dans un écoulement*. Thèse de doctorat, 2005. 30
- DACCORD, G. , LIETARD, O. et LENORMAND, R. : Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid-II. Convection vs reaction, behavior diagram. *Chemical engineering science*, 48(1):179–186, 1993. URL. 23, 31, 90, 91, 135, 138
- DE BOEVER, E. , VARLOTEAUX, C. , NADER, F. , FOUBERT, a. , BÉKRI, S. , YOUSSEF, S. et ROSENBERG, E. : Quantification and Prediction of the 3D Pore Network Evolution in Carbonate Reservoir Rocks. *Oil & Gas Science and Technology*, février 2012. ISSN 1294-4475. URL. 61
- DENTZ, M. , LE BORGNE, T. , ENGLERT, A. et BIJELJIC, B. : Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media : a brief review. *Journal of contaminant hydrology*, 120-121:1–17, mars 2011. ISSN 1873-6009. URL. 25
- DYAKOWSKI, T. : Process tomography applied to multi-phase flow measurement. *Measurement Science and Technology*, 343, 1996. URL. 61
- DYKAAR, B. D. et KITANIDIS, P. K. : Macrotransport of a biologically reacting solute through porous media. *Water Resources Research*, 32(2):307–320, 1996. ISSN 0043-1397. URL. 32
- EDWARDS, D. A. , SHAPIRO, M. et BRENNER, H. : Dispersion and reaction in two-dimensional model porous media. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 5(4):837, avril 1993. ISSN 0898213. URL. 49
- EGERMANN, P. , BÉKRI, S. et VIZIKA, O. : An integrated approach to assess the petrophysical properties of rocks altered by rock/fluid interactions (CO<sub>2</sub> injections). In *Int. Symp. of the SCA*, volume SCA2005-03, pages 21–25, 2005. URL. 32
- EGERMANN, P. et BEMER, E. : An experimental investigation of the rock properties evolution associated to different levels of CO<sub>2</sub> injection like alteration processes. *Symposium of the Society of Core*, pages 1–15, 2006. URL. 31
- EHRENBERG, S. , NADEAU, P. et AQRAWI, A. : A comparison of Khuff and Arab reservoir potential throughout the Middle East. *AAPG BULLETIN*, 91(3):275–286, mars 2007. 156
- FATT, I. : The network model of porous media. *Transaction AIME*, 207:144–181, 1956. URL. 57
- FOUARD, C. , MALANDAIN, G. , PROHASKA, S. , WESTERHOFF, M. , CASSOT, F. , MAZEL, C. , ASSELOT, D. et MARC-VERGNES, J. : Skeletonization by blocks for large 3D datasets : application to brain microcirculation. *International Symposium on Biomedical Imaging : Macro to Nano*, 2:89–92, 2004. URL. 62
- GARCIA, B. , BEAUMONT, V. , PERFETTI, E. , ROUCHON, V. , BLANCHET, D. , OGER, P. , DROMART, G. , A. Y. HUC et HAESELER, F. : Experiments and geochemical modelling of CO<sub>2</sub> sequestration by olivine : Potential, quantification. *Applied Geochemistry*, 25(9):1383–1396, septembre 2010. ISSN 08832927. URL. 132
- GINGOLD, R. : Smoothed particle hydrodynamics-theory and application to non-spherical stars. *Monthly Notices of the Royal*, 1977. URL. 30
- GLOWINSKI, R. et PIRONNEAU, O. : Finite element methods for navier-stokes equations. *Annual review of fluid mechanics*, 24(1):167–204, 1992. URL. 88
- GOLFIER, F. : *Dissolution des roches carbonatées par injection d'acide*. Thesis/dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2001. 91, 135



- GOLFIER, F. , ZARCONI, C. , BAZIN, B. , LENORMAND, R. , LASSEUX, D. et QUINTARD, M. : On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. *Journal of Fluid Mechanics*, 457:213–254, avril 2002. ISSN 0022-1120. URL. 31, 136
- HOEFNER, M. L. et FOGLER, H. S. : Pore Evolution and Channel Formation During Flow and Reaction in Porous Media. *AIChE Journal*, 34(1):45–54, janvier 1988. ISSN 0001-1541. URL. 25, 32
- KANG, Q. , TSIMPANOIANNIS, I. N. , ZHANG, D. et LICHTNER, P. C. : Numerical modeling of pore-scale phenomena during CO<sub>2</sub> sequestration in oceanic sediments. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15):1647–1665, octobre 2005. ISSN 03783820. URL. 15
- KANG, Q. , ZHANG, D. et CHEN, S. : Simulation of dissolution and precipitation in porous media. *Journal of Geophysical Research (Solid Earth)*, 108:2505–+, 2003. 29
- KANG, Q. , ZHANG, D. , CHEN, S. et HE, X. : Lattice Boltzmann simulation of chemical dissolution in porous media. *Phys. Rev. E*, 65(3):36318, mars 2002. 29
- KANG, Q. , ZHANG, D. , LICHTNER, P. C. et TSIMPANOIANNIS, I. N. : Lattice Boltzmann model for crystal growth from supersaturated solution. *Geophysical Research Letters*, 31(21):L21604, novembre 2004. ISSN 0094-8276. URL. 29
- KIM, D. : Scale-up of Reactive Flow Through Network Flow Modeling. 2008. URL. 58
- LAROCHE, C. : *Déplacements triphasiques en milieu poreux de mouillabilité hétérogène*. Thesis/dissertation, Université Paris XI, 1998. URL. 59
- LAROCHE, C. et VIZIKA, O. : Two-Phase Flow Properties Prediction from Small-Scale Data Using Pore-Network Modeling. *Transport in Porous Media*, 61(1):77–91, octobre 2005. ISSN 0169-3913. URL. 58, 134
- LE GALLO, Y. , BILDSTEIN, O. et BROUSSE, E. : Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. *Journal of Hydrology*, 209(1-4):366–388, août 1998. ISSN 00221694. URL. 24
- LEMAÎTRE, R. et ADLER, P. M. : Fractal porous media IV : Three-dimensional stokes flow through random media and regular fractals. *Transport in Porous Media*, 5(4):325–340, août 1990. ISSN 0169-3913. URL. 27
- LI, L. , PETERS, C. a. et CELIA, M. : Upscaling geochemical reaction using pore-scale network modeling. *Advances in Water Resources*, 29(9):1351–1370, septembre 2006. ISSN 03091708. URL. 34, 58
- LINDQUIST, W. B. , VENKATARAMAN, A. , DUNSMUIR, J. et WONG, T.-f. : Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *Journal of Geophysical Research*, 105(B9):21509–21527, 2000. ISSN 0148-0227. URL. 25, 59
- LINDSAY, R. , CANTRELL, D. , HUGHES, G. , MUELLER III, H. et DUFFY RUSSELL, S. : Ghawar Arab-D Reservoir : Porous shoaling-upward carbonate cycles, Saudi Arabia. *Giant hydrocarbon reservoirs of the world : from rocks to reservoir characterization and modeling, AAPG Memoir 88/SEPM Special Publication*. 156
- LUCY, L. : A numerical approach to the testing of the fission hypothesis. *The astronomical journal*, 1977. URL. 30

- MEYER, F. : A new Arab-D depositional model, Ghawar field, Saudi Arabia. *Middle East Oil Show*, 1993. URL. 156
- MITCHELL, J. , LEHMANN, P. , CANTRELL, D. , AL-JALLAL, I. et AL-THAGAFY, M. : Lithofacies, diagenesis and depositional sequence; arab-d member, ghawar field, saudi arabia. *In Giant Oil and Gas Fields : SEPM, Core Workshop*, volume 12, pages 459–514, 1988. 156
- MORSE, P. M. C. et FESHBACH, H. : *Methods of theoretical physics*. Numéro vol.~1 in International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1953. 44
- NGUYEN, M. T. , BEMER, E. et DORMIEUX, L. : Micromechanical modeling of carbonate geomechanical Micromechanical Modeling of Carbonate Geomechanical Properties Evolution During Acid Gas Injection. *In 45th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*, 2011. 31
- NOIRIEL, C. , BERNARD, D. , GOUZE, P. et THIBAUT, X. : Hydraulic properties and micro-geometry evolution accompanying limestone dissolution by acid water. *Oil & Gas Sci. and Tech.*, 60(1):177–192, 2005. 31
- OCHI, J. : A two-dimensional network model to simulate permeability decrease under hydrodynamic effect of particle release and capture. *Transport in porous media*, pages 303–325, 1999. URL. 58
- ØREN, P. : Reconstruction of Berea sandstone and pore-scale modelling of wettability effects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 39(3-4):177–199, septembre 2003. ISSN 09204105. URL. 58
- ØREN, P. E. et BAKKE, S. : Process based reconstruction of sandstones and prediction of transport properties. *Transport in Porous Media*, 46(2):311–343, février 2002. ISSN 0169-3913. URL. 25, 59
- PAYATAKES, A. C. et DIAS, M. M. : Immiscible microdisplacement and ganglion dynamics in porous media. *Reviews in Chemical Engineering*, pages 85–174, 1984. URL. 58
- PRESS, W. H. , FLANNERY, B. P. , TEUKOLSKY, S. A. et VETTERLING, W. T. : *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing (2 edition)*. Cambridge University Press, 1992. 9, 60, 67, 76, 77, 88, 209, 210
- RAOOF, A. , HASSANIZADEH, S. M. et LEIJNSE, A. : Upscaling Transport of Adsorbing Solutes in Porous Media : Pore-Network Modeling. *Vadose Zone Journal*, 9(3):624, 2010. ISSN 1539-1663. URL. 58
- RIECKMANN, C. et KEIL, F. J. : Multicomponent diffusion and reaction in three-dimensional networks : General kinetics. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(8):3275–3281, 1997. URL. 26, 32
- SAALTINK, M. , AYORA, C. et CARRERA, J. : A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resources Research*, 34(7):1649–1656, 1998. 26
- SAHIMI, M. , MEHRABI, A. R. , MIRZAEI, N. et RASSAMDANA, H. : Effect of asphalt precipitation on flow behavior and production of a fractured carbonate oil reservoir during gas injection. *Transport in Porous Media*, 41(3):325–347, 2000. 30, 32, 58
- SAHIMI, M. , TSOTSIS, T. T. et GAVALAS, G. R. : Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media. *Chemical Engineering Science*, 45(6):1443–1502, 1990. URL. 24
- SALLES, J. , THOVERT, J.-F. et ADLER, P. M. : Deposition in Porous-Media and Clogging. *Chemical Engineering Science*, 48(16):2839–2858, 1993. 30

- SANKARASUBRAMANIAN, R. et GILL, W. N. : Unsteady convective diffusion with interphase mass transfer. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 333(1592):115–132, avril 1973. ISSN 1364-5021. URL. 34, 52, 54
- SCHECHTER, R. S. et GIDLEY, J. : The change in pore size distribution from surface reactions in porous media. *A. I. Ch. E*, 15(3):339–350, mai 1969. URL. 31
- SETHIAN, J. a. : A fast marching level set method for monotonically advancing fronts. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 93(4):1591–5, février 1996. ISSN 0027-8424. URL. 12, 88
- SETHIAN, J. a. et SMEREKA, P. : Level Set Methods for Fluid Interfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 35(1):341–372, janvier 2003. ISSN 0066-4189. URL. 89
- SHAN, X. et CHEN, H. : Lattice boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Physical Review E*, 47(3):1815, 1993. 29
- SHAPIRO, M. et BRENNER, H. : Taylor dispersion of chemically reactive species : irreversible first-order reactions in bulk and on boundaries. *Chemical Engineering Science*, 41(6):1417–1433, 1986. 26, 34, 37, 44, 53
- SHAPIRO, M. et BRENNER, H. : Dispersion of a chemically reactive solute in a spatially periodic model of a porous medium. *Chemical Engineering Science*, 43(3):551–571, 1988. ISSN 00092509. URL. 34, 37, 43
- SHARRATT, P. N. et MANN, R. : Some observations on the variation of tortuosity with Thiele modulus and pore size distribution. *Chemical Engineering Science*, 42(7):1565–1576, 1987. 25
- SOK, R. M. , KNACKSTEDT, M. , SHEPPARD, A. , PINCZEWSKI, W. , LINDQUIST, W. B. , VENKATARANGAN, A. et PATERSON, L. : Direct and stochastic generation of network models from tomographic images ; effect of topology on residual saturations. *Transport in porous media*, 46(2):345–371, 2002. URL. 25, 59
- SPANNE, P. , THOVERT, J. , JACQUIN, C. , LINDQUIST, W. , JONES, K. , ADLER, P. et OTHERS : Synchrotron computed microtomography of porous media : topology and transports. *Physical Review Letters*, 73(14):2001–2004, 1994. 25, 62
- STEWART, T. L. et KIM, D. : Modeling of biomass-plug development and propagation in porous media. *Biochemical Engineering Journal*, 17(2):107–119, février 2004. ISSN 1369703X. URL. 26, 32
- SUCHOMEL, B. , CHEN, B. et ALLEN, M. : Network model of flow, transport and biofilm effects in porous media. *Transport in Porous Media*, 30(1):1–23, 1998. 32
- SUKOP, M. C. et THORNE JR., D. T. : *Lattice Boltzmann Modeling : An Introduction for Geoscientists and Engineers*. 2006. ISBN 3540279814. URL. 29
- SUN, Y. , BUSCHECK, T. et HAO, Y. : Modeling reactive transport using exact solutions for first-order reaction networks. *Transport in Porous Media*, 71(2):217–231, avril 2008. ISSN 0169-3913. URL. 26
- SWART, P. K. : Origin of Dolomite in the Arab-D Reservoir from the Ghawar Field, Saudi Arabia : Evidence from Petrographic and Geochemical Constraints. *Journal of Sedimentary Research*, 75(3):476–491, mai 2005. ISSN 1527-1404. URL. 156
- TARTAKOVSKY, A. M. , MEAKIN, P. , SCHEIBE, T. D. et EICHLERWEST, R. : Simulations of reactive transport and precipitation with smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics*, 222(2):654–672, mars 2007. ISSN 00219991. URL. 30

- TAYLOR, G. I. : Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. Roy. Soc. London*, A219:186–203, 1953. 34, 37, 54
- VAN DIJKE, M. et SORBIE, K. : Pore-scale network model for three-phase flow in mixed-wet porous media. *Physical Review E*, 66(4):1–14, octobre 2002. ISSN 1063-651X. URL. 58
- VU, M. T. : *Applications de la méthode des fonctions de niveau dans Hydro-géologie*. Thesis/dissertation, Université Pierre et Marie Curie, 2012. 87
- WHITAKER, S. : *The method of volume averaging*. 1999. ISBN 0792354869. URL. 26, 33
- WHITE, W. B. , JOHNSON, S. M. et DANTZIG, G. B. : Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 28(5):751, 1958. ISSN 00219606. URL. 26
- YOUSSEF, S. , BAUER, D. , BEKRI, S. et ROSENBERG, E. : 3D In-Situ Fluid Distribution Imaging at the Pore Scale as a New Tool For Multiphase Flow Studies. *SPE Annual Technical*, 2010. URL. 61
- YOUSSEF, S. , ROSENBERG, E. , GLAND, N. , BÉKRI, S. et VIZIKA, O. : Quantitative 3D Characterisation of the Pore Space of Real Rocks : Improved  $\mu$ -CT Resolution and Pore Extraction Methodology. *In Society of Core Analysts*, pages 1–13, septembre 2007. 11, 25, 58, 59, 61, 62, 158
- ZETTL, A. : *Sturm-Liouville Theory*. American Mathematical Society, 2005. ISBN 0821839055. URL. 51
- ZHU, Y. , FOX, P. J. et MORRIS, J. P. : A pore-scale numerical model for flow through porous media. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 23(9):881–904, août 1999. ISSN 0363-9061. URL. 30
- ZINSZNER, B. et MEYNOT, C. : Visualisation des propriétés capillaires des roches réservoir. *Oil & Gas Science and Technology*, 37(3):337–361, mai 1982. ISSN 1294-4475. URL. 66



# Annexes



# Annexe A

## Calcul différentiel appliqué à la théorie des moments

### Sommaire

---

<b>A.1 Formulation différentielle des moments macroscopiques . . . . .</b>	<b>193</b>
A.1.1 Résultats préliminaires découlant de calculs différentiels . . . . .	193
A.1.2 Résultats intermédiaires déduit de l'hypothèse 1 . . . . .	194
A.1.3 Équation différentielle gouvernant les moments globaux . . . . .	198
<b>A.2 Conditions aux frontières des moments microscopiques . . . . .</b>	<b>199</b>
<b>A.3 Expression analytique du champ <math>\mathbf{B}</math> . . . . .</b>	<b>200</b>
<b>A.4 Expression analytique de <math>\beta</math> . . . . .</b>	<b>201</b>

---

### A.1 Formulation différentielle des moments macroscopiques

Pour aboutir à la formulation des moments globaux  $M_i$  grâce aux équations différentielles (2.12), certains résultats intermédiaires sont nécessaires. Ces résultats intermédiaires découlent, soit de calculs différentiels, soit de l'hypothèse 1. Les premiers sont justifiés brièvement en adoptant la convention de sommation d'Einstein, les seconds permettent de statuer sur le comportement du soluté à l'infini. Ces derniers aboutissent aux résultats A.6-A.8 qui permettent d'évaluer des intégrales intervenant dans le calcul des moments globaux  $M_i$ .

#### A.1.1 Résultats préliminaires découlant de calculs différentiels

**Lemme A.1.**

$$\nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\mathbf{R} \otimes \mathbf{J}_{\mathbf{R}}) = (\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{R}})\mathbf{R} + \mathbf{J}_{\mathbf{R}} \quad (\text{A.1})$$

où  $\mathbf{J}_{\mathbf{R}}$  est le flux de soluté observé à l'échelle globale ( $\mathbf{J}_{\mathbf{R}} = \bar{\mathbf{c}}' \bar{\mathbf{v}}^* - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \bar{\mathbf{c}}'$ ).

*Démonstration.* Pour cette démonstration (ainsi que toutes celles ayant trait au calcul tensoriel) nous utiliserons la convention de sommation d'Einstein. Ainsi

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\mathbf{R} \otimes \mathbf{J}_{\mathbf{R}}) &= \frac{\partial}{\partial x_k} \left( R_i e_i J_j e_j \right) \cdot e_k = \frac{\partial}{\partial x_k} \left( R_i J_j \right) \underbrace{e_i e_j \cdot e_k}_{=\delta_{jk}} = \frac{\partial R_i}{\partial x_j} J_j e_i + R_i \frac{\partial J_j}{\partial x_j} e_i \\ &= J_j \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left( R_i e_i \right)}_{=\delta_{ij} e_i} + \frac{\partial J_j}{\partial x_j} R_i e_i = (\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{R}})\mathbf{R} + \mathbf{J}_{\mathbf{R}} \quad \square \end{aligned}$$

**Lemme A.2.**

$$\nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\mathbf{R}^2 \otimes \mathbf{J}_{\mathbf{R}}) = (\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{R}})\mathbf{R}^2 + \mathbf{J}_{\mathbf{R}} \otimes \mathbf{R} + {}^t(\mathbf{J}_{\mathbf{R}} \otimes \mathbf{R}) \quad (\text{A.2})$$



*Démonstration.*

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\mathbf{R}^2 \otimes \mathbf{J}_{\mathbf{R}}) &= \frac{\partial}{\partial x_l} \left( R_i e_i R_j e_j J_k e_k \right) \cdot e_l = \frac{\partial R_i}{\partial x_k} R_j J_k e_i e_j + \frac{\partial R_j}{\partial x_k} R_i J_k e_i e_j + \frac{\partial J_k}{\partial x_k} R_i R_j e_i e_j \\ &= \delta_{ik} R_j J_k e_i e_j + \delta_{jk} R_i J_k e_i e_j + \frac{\partial J_k}{\partial x_k} R_i R_j e_i e_j = J_i R_j e_i e_j + R_i J_j e_i e_j + \left( \frac{\partial J_k}{\partial x_k} \right) R_i R_j e_i e_j \\ &= \mathbf{J}_{\mathbf{R}} \otimes \mathbf{R} + \mathbf{R} \otimes \mathbf{J}_{\mathbf{R}} + (\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{R}}) \mathbf{R}^2 \quad \square\end{aligned}$$

**Lemme A.3.**

$$\nabla_{\mathbf{R}}(\bar{\mathbf{c}}' \mathbf{R}) = \mathbf{R} \nabla_{\mathbf{R}}(\bar{\mathbf{c}}') + \bar{\mathbf{c}}' \mathbf{I} \quad (\text{A.3})$$

*Démonstration.*

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{R}}(\bar{\mathbf{c}}' \mathbf{R}) &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left( R_i e_i \bar{\mathbf{c}}' \right) e_j = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left( R_i \right)}_{=\delta_{ij}} e_i e_j \bar{\mathbf{c}}' + R_i e_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\mathbf{c}}' \right) e_j = e_i e_i \bar{\mathbf{c}}' + R_i e_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\mathbf{c}}' \right) e_j \\ &= \bar{\mathbf{c}}' \mathbf{I} + \mathbf{R} \nabla_{\mathbf{R}}(\bar{\mathbf{c}}') \quad \square\end{aligned}$$

### A.1.2 Résultats intermédiaires déduits de l'hypothèse 1

Les seconds résultats intermédiaires découlant de l'hypothèse 1 permettent d'établir le comportement du déséquilibre chimique et du flux de soluté à l'infini. Ces résultats sont d'une importance capitale afin d'explicitier certains termes qui apparaîtront dans le calcul des coefficients macroscopiques (Résultats A.9 à A.11).

**Résultat A.4.**

$$\forall i \in \llbracket 0, 4 \rrbracket, \|\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}'\| \xrightarrow{\|\mathbf{R}\| \rightarrow \infty} 0 \quad (\text{A.4})$$

*Démonstration.* Nous avons supposé que  $\forall i \in \llbracket 0, 2 \rrbracket, \int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}' d^3 \mathbf{R}$  converge.

Afin de montrer que  $\|\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}'\|$  tend vers 0 pour  $i \in \{0, 1, 2\}$ , on se place en coordonnées sphériques  $(O, \mathbf{u}_\rho, \mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_\varphi)$ . Notre intégrale s'écrit alors

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\rho \mathbf{u}_\rho)^i \bar{\mathbf{c}}' \rho^2 \sin \varphi d\varphi d\theta d\rho \quad \text{converge}$$

où  $\rho$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  représentent les coordonnées sphériques de  $\mathbf{R}$  sur  $Q_\infty$ .

Par commutativité des intégrales sur un segment (intervalle borné et fermé, ici  $[0, \pi]$ ) avec les intégrales impropres (sur un intervalle ouvert, ici  $\mathbb{R}^+$ ), on peut en déduire que pour tout  $\theta$  et  $\varphi$

$$\int_0^\infty \rho^{i+2} \bar{\mathbf{c}}' d\rho \quad \text{converge}$$

Ainsi, nécessairement,  $\rho^{i+2} \bar{\mathbf{c}}' \rightarrow_\infty 0$ . Or, ici,  $\rho$  représente la norme de  $\mathbf{R}$ , on obtient alors

$$\|\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}'\| \xrightarrow{\|\mathbf{R}\| \rightarrow \infty} 0 \quad \text{pour } i \in \llbracket 0, 4 \rrbracket \quad \square$$

Remarque : Nous aurions pu, si nous en avons eu besoin, aller jusqu'à  $i = 5$  en comparant notre intégrale impropre avec les fonctions de Riemann. En effet, l'étude des fonctions de Riemann montre que :

$$\int_1^\infty \frac{1}{x^\alpha} dx \quad \text{converge} \quad \text{si et seulement si} \quad \alpha > 1$$

Ainsi, nous aurions pu en déduire qu'il existe  $\alpha > 1$  tel que  $\rho^{i+2} \bar{\mathbf{c}}' = o(R^{-\alpha})$ . D'où  $\rho^{i+3} \bar{\mathbf{c}}' \rightarrow 0$ .

**Résultat A.5.**

$$\forall i \in \llbracket 0, 4 \rrbracket, \|\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R\| \xrightarrow{\|\mathbf{R}\| \rightarrow \infty} 0 \quad (\text{A.5})$$

*Démonstration.* Afin de parvenir à cette conclusion, nous allons procéder en deux temps. Tout d'abord, nous expliciterons  $\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R$  dans le but de statuer quant à la convergence de l'intégrale impropre  $\int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R d^3\mathbf{R}$ . Ensuite, nous utiliserons la même approche que la démonstration précédente pour arriver au résultat souhaité

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R &= \mathbf{R}^i \otimes (\bar{\mathbf{v}}^* \bar{\mathbf{c}}') - \mathbf{R}^i \otimes \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla_R \bar{\mathbf{c}}' \\ &= (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') \otimes \bar{\mathbf{v}}^* - \nabla_R (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') \cdot \bar{\mathbf{D}}^* + \bar{\mathbf{c}}' \nabla_R \mathbf{R}^i \cdot \bar{\mathbf{D}}^* \end{aligned}$$

La convergence de l'intégrale impropre sur  $Q_\infty$  du premier et du troisième terme découle directement de (A.4). En effet,  $\int_{Q_\infty} \mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}' d^3\mathbf{R}$  converge par hypothèse, et  $\|\bar{\mathbf{c}}' \nabla_R \mathbf{R}^i\| < \|\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}'\|$  pour  $\mathbf{R}$  suffisamment grand.

Intéressons-nous alors à l'intégrabilité du deuxième terme de de l'équation précédente  $\nabla_R (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}')$ .  $\bar{\mathbf{D}}^*$ . Comme  $\bar{\mathbf{D}}^*$  est constant sur  $Q_\infty$ , il n'interviendra pas dans la suite de cette démonstration. On utilise alors le théorème du gradient :  $\int_V \nabla(\mathbf{u}) d^3\mathbf{V} = \oint_{\partial V} \mathbf{u} \otimes d^2\mathbf{S}$ . D'où

$$\begin{aligned} \int_{B(\rho)} \nabla_R (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') d^3\mathbf{R} &= \oint_{\partial B(\rho)} (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') \otimes d^2\mathbf{R} \\ \left\| \int_{B(\rho)} \nabla_R (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') d^3\mathbf{R} \right\| &= \left\| \oint_{\partial B(\rho)} (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') \otimes d^2\mathbf{R} \right\| \\ &< S_{B(\rho)} \sup_{R=\rho} (\|\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}'\|) \\ &< 4\pi\rho^2 \sup_{R=\rho} (\|\bar{\mathbf{c}}'\|) \end{aligned}$$

En reformulant l'équation (A.4), on a :  $\forall j \in \llbracket 0, 4 \rrbracket, \forall \varepsilon > 0, \exists \rho_0 \mid \|\mathbf{R}\| > \rho_0 \Rightarrow \|\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}'\| < \varepsilon$ . Ainsi, en appliquant cette hypothèse à l'encadrement effectué précédemment pour  $j = i + 2$ , on obtient

$$\begin{aligned} \forall \varepsilon > 0, \exists \rho_0 : \quad \rho > \rho_0 &\Rightarrow \left\| \int_{B(\rho)} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') dR \right\| < 4\pi\rho^{i+2} \sup_{R=\rho} (\|\bar{\mathbf{c}}'\|) \\ &< 4\pi\rho^{i+2} \frac{\varepsilon}{\rho_0^{i+2}} \\ &< 4\pi\varepsilon \end{aligned}$$

ce qui correspond à  $\int_{Q_\infty} \nabla_R (\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') d^3\mathbf{R} = 0$  pour tout  $i \in \llbracket 0, 2 \rrbracket$ .

Nous savons alors que l'intégrale impropre  $\int_{Q_\infty} \nabla_R (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R}$  converge pour  $i \in \llbracket 0, 2 \rrbracket$ . Comme pour la démonstration précédente, nous nous plaçons en coordonnées sphériques et nous déduisons de la commutativité des intégrales que

$$\int_0^\infty \rho^{i+2} \mathbf{J}_R d\rho \quad \text{converge}$$

Ainsi, nécessairement,  $\rho^{i+2} \mathbf{J}_R \rightarrow_\infty \mathbf{0}$ . Or, ici,  $\rho$  représente la norme de  $\mathbf{R}$ , on obtient alors

$$\|\mathbf{R}^i \mathbf{J}_R\| \xrightarrow{\|\mathbf{R}\| \rightarrow \infty} 0 \quad \text{pour } i \in \llbracket 0, 4 \rrbracket \quad \square$$

Remarque : De la même façon que pour la démonstration précédente, nous aurions pu, si nous en avions eu besoin, aller jusqu'à  $i = 5$  en comparant notre intégrale impropre avec les fonctions de Riemann.

Ainsi, nous aurions pu en déduire qu'il existe  $\alpha > 1$  tel que  $\rho^{i+2\bar{c}'} = o(R^{-\alpha})$ . D'où  $\rho^{i+3\bar{c}'} \rightarrow 0$ .

Encore un dernier petit effort avant d'arriver à nos fins. Une fois que nous avons vérifié que le déséquilibre chimique et le flux de soluté tendent vers zéro loin de l'origine, nous sommes en mesure de calculer certains termes indispensables à la démonstration de la validité des équations (2.12) grâce au théorème du gradient et de la divergence.

**Lemme A.6.**

$$\forall i \in \{0,1,2\} : \int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} = 0 \quad (\text{A.6})$$

*Démonstration.* Soit  $i \in \{0,1,2\}$

$$\int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} = \lim_{\rho \rightarrow +\infty} \int_{B(\rho)} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R}$$

avec  $B(\rho)$  la boule de diamètre  $\rho$ . D'après le théorème de Green-Ostrogradski (aussi appelé théorème de la divergence)  $\int_V \nabla \cdot (\mathbf{u}) d^3\mathbf{V} = \oint_{\partial V} \mathbf{u} \cdot d^2\mathbf{S}$ . D'où

$$\begin{aligned} \int_{B(\rho)} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} &= \oint_{\partial B(\rho)} \mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R \cdot d^2\mathbf{R} \\ \left\| \int_{B(\rho)} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} \right\| &= \left\| \oint_{\partial B(\rho)} \mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R \cdot d^2\mathbf{R} \right\| \\ &< S_{B(\rho)} \sup_{R=\rho} (\|\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R\|) \\ &< 4\pi\rho^2 \sup_{R=\rho} (\|\mathbf{J}_R\|) \end{aligned}$$

En reformulant l'équation (A.4), on a  $\forall j \in \llbracket 0, 4 \rrbracket, \forall \varepsilon > 0, \exists \rho_0 \mid \|R\| > \rho_0 \Rightarrow \|\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R\| < \varepsilon$ . Ainsi, en appliquant cette hypothèse à l'encadrement effectué précédemment pour  $j = i + 2$ , on obtient

$$\begin{aligned} \forall \varepsilon > 0, \exists \rho_0 \quad \rho > \rho_0 \Rightarrow \left\| \int_{B(\rho)} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} \right\| &< 4\pi\rho^{i+2} \sup_{R=\rho} (\|\mathbf{J}_R\|) \\ &< 4\pi\rho^{i+2} \frac{\varepsilon}{\rho_0^{i+2}} \\ &< 4\pi\varepsilon \end{aligned}$$

Ce qui correspond à

$$\lim_{\rho \rightarrow +\infty} \int_{B(\rho)} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} = 0 \left( = \int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} \right) \quad \square$$

**Lemme A.7.**

$$\forall i \in \{0,1,2\} : \int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^i \bar{c}') d^3\mathbf{R} = 0 \quad (\text{A.7})$$

*Démonstration.* On effectue le même raisonnement que pour la démonstration de A.6 mais en utilisant cette fois-ci l'équation (A.5).  $\square$

**Lemme A.8.**

$$\forall i \in \{0,1,2\} : \int_{Q_\infty} \nabla_R(\mathbf{R}^i \bar{\mathbf{c}}') d^3\mathbf{R} = \mathbf{0} \quad (\text{A.8})$$

*Démonstration.* On effectue le même raisonnement que pour la démonstration A.6 mais en utilisant cette fois le théorème du Gradient ( $\int_V \nabla(\mathbf{u}) dV = \oint_{\partial V} \mathbf{u} \otimes d^2\mathbf{S}$ ) pour écrire

$$\int_{B(\rho)} \nabla_R(\mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R} = \oint_{\partial B(\rho)} \mathbf{R}^i \otimes \mathbf{J}_R \otimes d^2\mathbf{R}$$

La démarche utilisée dans la démonstration A.6 basée sur des encadrements pour déterminer explicitement la valeur de la limite reste tout de même applicable.  $\square$

### A.1.3 Équation différentielle gouvernant les moments globaux

**Résultat A.9.**

$$\frac{dM_0}{dt} + \bar{\gamma}^* M_0 = 0 \quad (\text{A.9})$$

*Démonstration.* Pour  $i = 0$ , l'équation (2.10) devient  $\frac{dM_0}{dt} + \bar{\gamma}^* M_0 = - \int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot \mathbf{J}_R d^3\mathbf{R}$ . Or d'après la preuve A.6 pour  $i = 0$ , on a  $\int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot \mathbf{J}_R d^3\mathbf{R} = 0$   $\square$

**Résultat A.10.**

$$\frac{d\mathbf{M}_1}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_1 = M_0 \bar{\mathbf{v}}^* \quad (\text{A.10})$$

*Démonstration.* Pour  $i = 1$ , l'équation (2.10) devient  $\frac{d\mathbf{M}_1}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_1 = - \int_{Q_\infty} \mathbf{R} (\nabla_R \cdot \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R}$ . Or d'après la preuve A.1, on a  $\nabla_R \cdot (\mathbf{R} \otimes \mathbf{J}_R) = (\nabla_R \cdot \mathbf{J}_R) \mathbf{R} + \mathbf{J}_R \cdot$ . D'où

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}_1}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_1 &= - \underbrace{\int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot (\mathbf{R} \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R}}_{=0 \text{ cf. (A.6)}} + \int_{Q_\infty} \mathbf{J}_R d^3\mathbf{R} = \int_{Q_\infty} (\bar{\mathbf{v}}^* \bar{\mathbf{c}}' - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla_R \bar{\mathbf{c}}') d^3\mathbf{R} \\ &= M_0 \bar{\mathbf{v}}^* - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \underbrace{\int_{Q_\infty} \nabla_R \bar{\mathbf{c}}' d^3\mathbf{R}}_{=0 \text{ cf. (A.8)}} \end{aligned} \quad \square$$

**Résultat A.11.**

$$\frac{d\mathbf{M}_2}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_2 = \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_1 \otimes \bar{\mathbf{v}}^* + 2M_0 \bar{\mathbf{D}}^* \quad (\text{A.11})$$

*Démonstration.* Pour  $i = 2$ , l'équation (2.10) devient  $\frac{d\mathbf{M}_2}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_2 = - \int_{Q_\infty} \mathbf{R}^2 \nabla_R \cdot \mathbf{J}_R d^3\mathbf{R}$ . Or d'après la preuve A.2, on a  $\nabla_R \cdot (\mathbf{R}^2 \otimes \mathbf{J}_R) = (\nabla_R \cdot \mathbf{J}_R) \mathbf{R}^2 + \mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R} + {}^t(\mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R})$ . D'où

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}_2}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_2 &= - \underbrace{\int_{Q_\infty} \nabla_R \cdot (\mathbf{R}^2 \otimes \mathbf{J}_R) d^3\mathbf{R}}_{=0 \text{ cf. (A.6)}} + \int_{Q_\infty} (\mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R}) + {}^t(\mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R}) d^3\mathbf{R} \\ &= \int_{Q_\infty} (\mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R}) d^3\mathbf{R} + \left( \int_{Q_\infty} (\mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R}) d^3\mathbf{R} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{Q_\infty} (\mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R}) d^3 \mathbf{R} &= \int_{Q_\infty} \left( \bar{\mathbf{v}}^* \otimes (\bar{\mathbf{c}}' \mathbf{R}) - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \nabla_R (\bar{\mathbf{c}}' \mathbf{R}) \right) d^3 \mathbf{R} \\
&= \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \mathbf{M}_1 - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \left( \int_{Q_\infty} (\nabla_R (\bar{\mathbf{c}}' \mathbf{R})) d^3 \mathbf{R} \right) \\
&= \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \mathbf{M}_1 - \bar{\mathbf{D}}^* \cdot \left( \int_{Q_\infty} \underbrace{(\nabla_R (\bar{\mathbf{c}}' \mathbf{R}))}_{=0 \text{ cf. (A.8)}} - \bar{\mathbf{c}}' \underbrace{\nabla_R (\mathbf{R})}_{=I} d^3 \mathbf{R} \right) \\
\int_{Q_\infty} (\mathbf{J}_R \otimes \mathbf{R}) d^3 \mathbf{R} &= \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \mathbf{M}_1 + M_0 \bar{\mathbf{D}}^* \\
\frac{d\mathbf{M}_2}{dt} + \bar{\gamma}^* \mathbf{M}_2 &= \bar{\mathbf{v}}^* \otimes \mathbf{M}_1 + {}^t(\bar{\mathbf{v}}^* \otimes \mathbf{M}_1) + 2M_0 \bar{\mathbf{D}}^* \quad (\text{car } \bar{\mathbf{D}}^* \text{ est symétrique}) \quad \square
\end{aligned}$$

## A.2 Conditions aux frontières des moments microscopiques

Dans le cas général, tous les moments microscopiques  $\mu_i$  ne sont pas périodiques. Nous proposons, dans cette section, de déterminer leurs conditions aux frontières par l'intermédiaire du *saut* d'une quantité entre deux frontières opposées d'une même cellule. Le *saut* de la quantité  $a$  est noté  $\llbracket a \rrbracket = a(\mathbf{x} + \mathbf{l}_j) - a(\mathbf{x})$  où  $\mathbf{l}_j$  dépend de la frontière où est évalué  $\llbracket a \rrbracket$ . Dans tous les cas, les *sauts* de chaque moment microscopique  $\llbracket \mu_i \rrbracket$  découlent de la périodicité du champ de concentration et les *sauts* de leurs gradients  $\llbracket \nabla_{q_0} \mu_i \rrbracket$  sont obtenus en suivant le même raisonnement car les opérateurs  $\nabla_{q_0}$  et  $\llbracket \cdot \rrbracket$  se réfèrent à des systèmes de coordonnées disjoints. Par conséquent, ces opérateurs commutent.

Par périodicité du champ de concentration, on a à

$$c'(\mathbf{R} - \mathbf{l}_j, \mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) = c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) \quad (\text{A.12})$$

Après intégration sur  $Q_\infty$ , nous obtenons la première condition aux frontières  $\llbracket \mu_0 \rrbracket = 0$ . De plus, en multipliant (A.12) par  $\mathbf{R}^* \equiv \mathbf{R} - \mathbf{l}_j$ , nous obtenons

$$(\mathbf{R} - \mathbf{l}_j) c'(\mathbf{R} - \mathbf{l}_j, \mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) = (\mathbf{R} - \mathbf{l}_j) c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t)$$

Ce qui donne après intégration sur  $Q_\infty$

$$\begin{aligned}
\int_{Q_\infty} \mathbf{R}^* c'(\mathbf{R}^*, \mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) d^3 \mathbf{R} &= \int_{Q_\infty} \mathbf{R} c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) d^3 \mathbf{R} - \mathbf{l}_j \int_{Q_\infty} c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) d^3 \mathbf{R} \\
\boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) &= \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) - \mu_0(\mathbf{x}, t) \mathbf{l}_j
\end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Ce qui correspond à la deuxième condition aux frontières  $\llbracket \boldsymbol{\mu}_1 \rrbracket = \llbracket \mu_0 \mathbf{x} \rrbracket$  ( $\mu_0$  est périodique et  $\llbracket \mathbf{x} \rrbracket = \mathbf{l}_j$ ).

Nous employons un raisonnement analogue pour déterminer la condition aux frontières pour  $\boldsymbol{\mu}_2$ . Nous commençons par multiplier les (A.12) par  $\mathbf{R}^{*2}$

$$(\mathbf{R} - \mathbf{l}_j)^2 c'(\mathbf{R} - \mathbf{l}_j, \mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) = (\mathbf{R} \otimes \mathbf{R} - \mathbf{l}_j \otimes \mathbf{R} - \mathbf{R} \otimes \mathbf{l}_j + \mathbf{l}_j^2) c'(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t)$$

Après intégration sur  $Q_\infty$ , cette équation devient

$$\boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t) - \boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{x}, t) = -\mathbf{l}_j \otimes \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) - \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) \otimes \mathbf{l}_j + \mu_0(\mathbf{x}, t) \mathbf{l}_j^2 \quad (\text{A.14})$$

Parallèlement, nous évaluons le carré (au sens du produit tensoriel  $\otimes$ ) de l'équation (A.13). Le but est d'exprimer le second membre de (A.14) sous la forme d'un *saut* ne dépendant que de  $\boldsymbol{\mu}_1$  et  $\mu_0$ . Nous obtenons alors

$$\begin{aligned}
(\boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x} + \mathbf{l}_j, t))^2 &= (\boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t))^2 + \mu_0(\mathbf{x}, t) (\mu_0(\mathbf{x}, t) \mathbf{l}_j \otimes \mathbf{l}_j - \mathbf{l}_j \otimes \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) - \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) \otimes \mathbf{l}_j) \\
\left\llbracket \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \otimes \boldsymbol{\mu}_1}{\mu_0} \right\rrbracket &= -\mathbf{l}_j \otimes \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) - \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{x}, t) \otimes \mathbf{l}_j + \mu_0(\mathbf{x}, t) \mathbf{l}_j^2
\end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Après identification des seconds membres des équations (A.14) et (A.15), nous aboutissons à la dernière condition aux frontières

$$\llbracket \boldsymbol{\mu}_2 \rrbracket = \left\llbracket \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \otimes \boldsymbol{\mu}_1}{\mu_0} \right\llbracket \quad (\text{A.16})$$

### A.3 Expression analytique du champ $\mathbf{B}$

**Résultat A.12.**

$$\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) = - \int_{q_0} \mathcal{Y}_i \mathcal{X}_0 \mathbf{v} - \mathcal{Y}_i D \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0 + \mathcal{X}_0 D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_i d^3 \mathbf{x} \quad (\text{A.17})$$

*Démonstration.* Par définition de l'opérateur  $\Delta(\cdot, \cdot)$ , défini par les équations (2.25) et (2.26), nous pouvons écrire

$$\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) = \int_{\delta q \cup \Gamma} [\mathcal{Y}_i (\mathbf{B} \otimes \mathbf{v} - D \nabla \mathbf{B}) + \mathbf{B} \otimes D \nabla \mathcal{Y}_i] \cdot d^2 \mathbf{s}$$

Or, d'après les équations (2.23b) et (2.36a),  $\mathcal{J}_{q_0}(\mathbf{B}) \cdot \mathbf{n} = \kappa \mathbf{B}$  et  $D \nabla \mathcal{Y}_i \cdot \mathbf{n} = -\kappa \mathcal{Y}_i$ . Nous pouvons alors en déduire que

$$\int_{\Gamma} [\mathcal{Y}_i (\mathbf{B} \otimes \mathbf{v} - D \nabla \mathbf{B}) + \mathbf{B} \otimes D \nabla \mathcal{Y}_i] \cdot d^2 \mathbf{s} = 0$$

De plus, nous pouvons faire intervenir les conditions aux frontières de  $\mathbf{B}$  dans l'expression de  $\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i)$  restant encore à déterminer grâce à la relation suivante découlant directement de la définition du *saut* d'une quantité

$$\int_{\delta q} a \cdot d^2 \mathbf{s} = \frac{1}{2} \int_{\delta q} \llbracket a \rrbracket \cdot d^2 \mathbf{s}$$

Ainsi, nous pouvons écrire

$$\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) = \frac{1}{2} \int_{\delta q} (\mathcal{Y}_i \llbracket \mathbf{B} \rrbracket \otimes \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \llbracket \nabla \mathbf{B} \rrbracket + D \llbracket \mathbf{B} \rrbracket \otimes \nabla \mathcal{Y}_i) \cdot d^2 \mathbf{s}$$

En remplaçant les *sauts* de  $\mathbf{B}$  par les expressions données en (2.36a), nous obtenons

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) &= -\frac{1}{2} \int_{\delta q} \llbracket \mathbf{x} \rrbracket \otimes (\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_i \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \nabla \mathcal{X}_0 + D \mathcal{X}_0 \nabla \mathcal{Y}_i) \cdot d^2 \mathbf{s} \\ &= - \int_{\delta q} \mathbf{x} \otimes (\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_i \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \nabla \mathcal{X}_0 + D \mathcal{X}_0 \nabla \mathcal{Y}_i) \cdot d^2 \mathbf{s} \end{aligned}$$

Nous appliquons alors le théorème de Green-Ostrogradski

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) &= - \int_{q_0} \nabla \cdot [\mathbf{x} \otimes (\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_i \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \nabla \mathcal{X}_0 + D \mathcal{X}_0 \nabla \mathcal{Y}_i)] d^3 \mathbf{x} \\ &= - \int_{q_0} (\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_i \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \nabla \mathcal{X}_0 + D \mathcal{X}_0 \nabla \mathcal{Y}_i) d^3 \mathbf{x} \\ &\quad - \int_{q_0} \nabla \cdot (\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_i \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \nabla \mathcal{X}_0 + D \mathcal{X}_0 \nabla \mathcal{Y}_i) d^3 \mathbf{x} \end{aligned}$$

Il ne reste plus qu'à montrer que le second membre de cette expression est nul. Pour s'en convaincre, il suffit de reprendre le théorème de Green-Ostrogradski et de remarquer que tous les termes de l'intégrale surfacique ainsi mise en évidence sont périodiques. Dès lors, l'intégrale sur la surface entourant  $q_0$  est nulle

$$\int_{q_0} \nabla \cdot (\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_i \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \nabla \mathcal{X}_0 + D \mathcal{X}_0 \nabla \mathcal{Y}_i) d^3 \mathbf{x} = \int_{\delta q} \mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_i \mathbf{v} - D \mathcal{Y}_i \nabla \mathcal{X}_0 + D \mathcal{X}_0 \nabla \mathcal{Y}_i d^3 \mathbf{x} = 0$$

Nous pouvons alors conclure que

$$\Delta(\mathbf{B}, \mathcal{Y}_i) = - \int_{q_0} \mathcal{Y}_i \mathcal{X}_0 \mathbf{v} - \mathcal{Y}_i D \nabla_{q_0} \mathcal{X}_0 + \mathcal{X}_0 D \nabla_{q_0} \mathcal{Y}_i d^3 \mathbf{x}$$

## A.4 Expression analytique de $\beta$

Résultat A.13.

$$\beta = 2\text{sym}(\bar{\mathbf{B}}^* \otimes \bar{\mathbf{v}}^*) + 2 \int_{q_0} D\mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0^t (\nabla\check{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla\check{\mathbf{B}}) d^3\mathbf{x} \quad (\text{A.18})$$

*Démonstration.* Afin d'évaluer  $\beta$ , nous partons de l'équation (2.52). La démarche employée consiste à développer chaque terme de cette expression puis de les regrouper en une forme que nous pouvons réduire grâce aux équations que vérifie  $\mathcal{X}_0$ ,  $\mathcal{Y}_0$  et  $\mathbf{B}$ .

$$\begin{aligned} \beta &= - \int_{q_0} \nabla \cdot \left[ \mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0 (\mathbf{v} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} - D\nabla(\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}})) + D\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} (\mathcal{X}_0\nabla\mathcal{Y}_0 - \mathcal{Y}_0\nabla\mathcal{X}_0) \right] d^3\mathbf{x} \\ &= - \int_{q_0} \left[ \mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0 \nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v} - D\nabla(\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}})) \right. \\ &\quad + \nabla(\mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0) \otimes (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v} - D\nabla(\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}})) \\ &\quad \left. + D\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}}) \otimes (\mathcal{X}_0\nabla\mathcal{Y}_0 - \mathcal{Y}_0\nabla\mathcal{X}_0) + D\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} (\mathcal{X}_0\nabla^2\mathcal{Y}_0 - \mathcal{Y}_0\nabla^2\mathcal{X}_0) \right] d^3\mathbf{x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta &= - \int_{q_0} \left[ \mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0 \nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v} - D\nabla(\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}})) \right. \\ &\quad + (\mathcal{X}_0\nabla \cdot (\mathcal{Y}_0\mathbf{v} + D\nabla\mathcal{Y}_0) + \mathcal{Y}_0\nabla \cdot (\mathcal{X}_0\mathbf{v} - D\nabla\mathcal{X}_0)) \hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \\ &\quad \left. - 2D\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}}) \otimes (\mathcal{Y}_0\nabla\mathcal{X}_0) \right] d^3\mathbf{x} \quad (\text{A.19}) \end{aligned}$$

Il nous faut maintenant évaluer chaque terme de cette expression. Commençons par le plus facile : le second. Il est possible de simplifier ce terme en faisant intervenir les équations (2.22a) et (2.23a).

$$\mathcal{X}_0\nabla \cdot (\mathcal{Y}_0\mathbf{v} + D\nabla\mathcal{Y}_0) + \mathcal{Y}_0\nabla \cdot (\mathcal{X}_0\mathbf{v} - D\nabla\mathcal{X}_0) = -\lambda_0\mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0 + \lambda_0\mathcal{Y}_0\mathcal{X}_0 = 0$$

L'évaluation des deux autres termes de l'expression de  $\beta$  est, en revanche, bien plus compliquée. Pour y arriver, il nous faut expliciter la quantité  $\mathcal{X}_0\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v})$

$$\mathcal{X}_0\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v}) = 2\text{sym}(\mathcal{X}_0\hat{\mathbf{B}} \otimes \nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v})) \quad (\text{A.20})$$

or, en substituant  $\mathbf{B} = \mathcal{X}_0\hat{\mathbf{B}}$  dans (2.36a), on obtient

$$\mathcal{X}_0\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v}) = \mathcal{X}_0 (D\nabla^2\hat{\mathbf{B}} - \bar{\mathbf{v}}^*) + 2D\nabla\hat{\mathbf{B}} \cdot \nabla\mathcal{X}_0 \quad (\text{A.21})$$

Après substitution et réarrangement des termes dans (A.20), il est possible d'arriver à la formulation suivante

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_0\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{v} - D\nabla(\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}})) &= -2D\mathcal{X}_0^t (\nabla\hat{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla\hat{\mathbf{B}}) - 2\mathcal{X}_0\text{sym}(\hat{\mathbf{B}} \otimes \bar{\mathbf{v}}^*) \\ &\quad + 2D\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \otimes \hat{\mathbf{B}}) \otimes \nabla\mathcal{X}_0 \end{aligned}$$

En remplaçant le premier terme de l'équation (A.19) par cette expression, la forme générale de  $\beta$  se simplifie en

$$\beta = 2 \int_{q_0} D\mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0^t (\nabla\hat{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla\hat{\mathbf{B}}) + \mathcal{X}_0\mathcal{Y}_0\text{sym}(\hat{\mathbf{B}} \otimes \bar{\mathbf{v}}^*) d^3\mathbf{x} \quad (\text{A.22})$$

Le second terme de l'intégrale peut alors être exprimé en fonction de  $\bar{\mathbf{B}}^*$  afin d'aboutir à l'expression de  $\beta$  recherchée. En effet, comme  $\mathbf{M}_1 = \langle \boldsymbol{\mu}_1, \mathcal{Y}_0 \rangle_{q_0}$ , une simple substitution de  $\boldsymbol{\mu}_1$

par son expression finale présentée en (2.42) permet de conclure, par identification avec (2.13b), que

$$\bar{\mathbf{B}}^* = \int_{q_0} \mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_0 \hat{\mathbf{B}} d^3 \mathbf{x}$$

D'où

$$\beta = 2\text{sym}(\bar{\mathbf{B}}^* \otimes \bar{\mathbf{v}}^*) + 2 \int_{q_0} D\mathcal{X}_0 \mathcal{Y}_0 {}^t(\nabla \check{\mathbf{B}}) \cdot (\nabla \check{\mathbf{B}}) d^3 \mathbf{x} \quad \square$$





## Annexe B

# Analyse de stabilité appliquée au transport réactif (Press *et al.*, 1992)

En analyse numérique, la stabilité d'un schéma numérique aux différences finies est une propriété globale du schéma utilisé. Elle concerne essentiellement le comportement numérique qui se manifeste lorsque les pas de discrétisation (en espace et en temps) tendent vers zéro. La stabilité d'un schéma ne doit pas être confondue avec la stabilité de la solution du problème d'origine.

Dans notre cas, nous étudions un problème de forme convecto-diffusive. Nous utilisons l'analyse de stabilité introduite par von Neumann pour établir les contraintes liant les discrétisations spatiale et temporelle tout en garantissant la stabilité de notre schéma. Ces contraintes se traduisent principalement sous la forme de conditions sur le choix du pas de temps en fonction d'une discrétisation spatiale donnée (définie par le maillage).

L'analyse de von Neumann consiste à étudier la stabilité des *modes propres* des différents phénomènes indépendamment les uns des autres. Nous proposons les discrétisations en espace et en temps suivantes

$$u_j = u_0 + j\Delta u \quad \text{et} \quad t_n = t_0 + n\Delta t \quad (\text{B.1})$$

Afin d'alléger les notations, nous notons  $c_j^n = c(u_j, t_n)$ . On cherchera alors à mettre l'inconnue de notre système ( $c_j^n$ ) sous la forme utilisée dans l'analyse de von Neumann

$$c_j^n = c_0 \xi(k_j)^n \exp(ik_j \Delta u) \quad (\text{B.2})$$

où  $k_j$  est un nombre d'onde et  $\xi$  une fonction complexe dépendant de  $k$ . Avec une telle écriture de  $c_j^n$ , l'étude de la stabilité du schéma s'apparente à l'étude de la convergence d'une suite géométrique. Ainsi, notre système est stable si  $|\xi(k)| < 1$ .

La condition de stabilité du schéma par rapport au terme de réaction s'obtient en écrivant simplement

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = \gamma c_j^n \quad (\text{B.3})$$

Après substitution,  $\xi$  s'écrit

$$\xi = 1 - \frac{\gamma}{\Delta t} \quad (\text{B.4})$$

Ainsi, nous obtenons une première condition sur le pas de temps s'écrivant sous la forme

$$\Delta t \leq \frac{1}{\gamma} \quad (\text{B.5})$$

Considérons ensuite le cas d'une équation de convection unidimensionnelle

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial u} \quad (\text{B.6})$$

En utilisant un schéma décentré en temps et en espace, l'équation (B.6) s'écrit

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = -v \frac{c_{j+1}^n - c_j^n}{\Delta u} \quad (\text{B.7})$$

Or, en substituant (B.2) dans l'écriture précédente, on obtient

$$|\xi(k)| = 1 + 4 \frac{v\Delta t}{\Delta u} (1 - \cos(k\Delta u)) \geq 1 \quad (\text{B.8})$$

Comme  $|\xi(k)|$  est toujours supérieur à 1, ce schéma est instable. Toutefois, en utilisant un schéma centré en espace, il nous est possible de définir un schéma stable. Pour ce faire, nous écrivons  $c_j^n$  comme une moyenne des valeurs avoisinantes :  $c_j^n = 1/2(c_{j+1}^n + c_{j-1}^n)$ . L'équation (B.6) devient

$$c_j^{n+1} = \frac{1}{2} (c_{j+1}^n + c_{j-1}^n) - \frac{\Delta t v}{2\Delta u} (c_{j+1}^n - c_{j-1}^n) \quad (\text{B.9})$$

La dérivée spatiale est alors centrée, mais le point  $c_j^n$  n'intervient plus dans le calcul de  $c_j^{n+1}$ . Ce type de schéma est à utiliser avec précaution car il peut aboutir à la cohabitation de deux solutions différentes décalées d'une itération en temps et en espace en lieu et place d'une solution stationnaire. Toutefois, de telles fluctuations sont peu observées si  $c_j^{n+1}$  dépend de  $c_j^n$  (dans notre cas, la réaction et la diffusion permettent de réduire les variations dues à la convection). On procède à nouveau par substitution afin de trouver la formulation suivante de  $\xi(k)$

$$\xi(k) = \cos(k\Delta u) - i \frac{\Delta t v}{\Delta u} \sin(k\Delta u) \quad (\text{B.10})$$

D'où  $|\xi| \leq 1$  si et seulement si  $\frac{\Delta t v}{\Delta u} \leq 1$ . Ainsi, en choisissant judicieusement le pas de temps, le schéma présenté est stable par rapport aux phénomènes de convection (advection). Ce pas de temps doit vérifier

$$\Delta t \leq \frac{\Delta u}{v} \quad (\text{B.11})$$

Il est possible d'adopter la même approche pour vérifier la stabilité de la discrétisation de (2.1) quant aux phénomènes de diffusion/dispersion afin de trouver une condition semblable pour le pas de temps

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = D \frac{c_{j+1}^n - 2c_j^n + c_{j-1}^n}{\Delta u^2} \quad (\text{B.12})$$

Après substitution, nous trouvons l'expression de  $\xi$  suivante

$$\xi = 1 - \frac{4D\Delta t}{\Delta u^2} \sin^2\left(\frac{k\Delta u}{2}\right) \quad (\text{B.13})$$

Nous obtenons ainsi une contrainte supplémentaire sur le pas de temps afin que notre schéma de discrétisation soit stable vis à vis de la diffusion

$$\Delta t \leq \frac{\Delta u^2}{2D} \quad (\text{B.14})$$



---

## Modélisation multi-échelles des mécanismes de transport réactif. Impact sur les propriétés pétrophysiques des roches lors du stockage du $CO_2$ .

### Résumé

---

Le stockage géologique du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) est une des options envisagées à moyen terme pour limiter les émissions de gaz à effet de serre. Or, le  $CO_2$  n'est pas un gaz inerte et aura tendance à acidifier l'eau en place dans les sites de stockage. Cette acidification de l'eau est alors susceptible de modifier la structure de cette roche ainsi que les propriétés de transport des espèces chimiques. Le but de cette étude est de quantifier l'impact du transport réactif sur la répartition d'une espèce chimique et sur la modification de la structure du milieu poreux de l'échelle du pore à celle du réservoir.

Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur le transport réactif monophasique d'une espèce dissoute aux temps longs. Pour ce faire, nous avons opté pour une approche multi-échelles considérant successivement (i) l'échelle locale, où les phénomènes d'écoulement, de réaction et de transport sont connus ; (ii) l'échelle du pore, où le transport réactif est représenté par des équations issues de l'écriture moyennée des équations locales ; (iii) l'échelle de Darcy (ou échelle de la carotte), où la structure de la roche est retranscrite par un réseau tridimensionnel de pores interconnectés par des canaux ; et (iv) l'échelle du réservoir, où les phénomènes physiques, au sein de chaque maille constituant le modèle réservoir, sont pris en compte par l'introduction de coefficients macroscopiques issus de l'étude de ces mêmes phénomènes à l'échelle de Darcy, comme par exemple la perméabilité, la vitesse de réaction apparente, la vitesse apparente du soluté et sa dispersion.

**Mots clés :** transport réactif, modélisation, réseau de pores, théorie des moments, simulation de réservoir, dissolution, précipitation, stockage géologique du  $CO_2$ .

---

## Multi-scales modeling of reactive transport mechanisms. Impact on petrophysical properties during $CO_2$ storage.

### Abstract

---

The geo-sequestration of carbon dioxide ( $CO_2$ ) is an attractive option to reduce the emission of greenhouse gases. Within carbonate reservoirs, acidification of brine in place can occur during  $CO_2$  injection. This acidification leads to mineral dissolution which can modify the transport properties of a solute in porous media. The aim of this study is to quantify the impact of reactive transport on a solute distribution and on the structural modification induced by the reaction from the pore to the reservoir scale.

This study is focused on reactive transport problem in the case of single phase flow in the limit of long time. To do so, we used a multi-scale upscaling method that takes into account (i) the local scale, where flow, reaction and transport are known ; (ii) the pore scale, where the reactive transport is addressed by using averaged formulation of the local equations ; (iii) the Darcy scale (also called core scale), where the structure of the rock is taken into account by using a three-dimensions network of pore-bodies connected by pore-throats ; and (iv) the reservoir scale, where physical phenomenon, within each cell of the reservoir model, are taken into account by introducing macroscopic coefficients deduced from the study of these phenomenon at the Darcy scale, such as the permeability, the apparent reaction rate, the solute apparent velocity and dispersion.

**Keywords :** reactive transport ; pore network model ; theory of moments ; reservoir simulator ; dissolution ; precipitation ;  $CO_2$  sequestration.