



HAL
open science

Modélisation des couplages entre réactions géochimiques et processus hydrodynamiques en milieu poreux - applications au stockage de CO₂ et à l'exploitation d'uranium

Vincent Lagneau

► **To cite this version:**

Vincent Lagneau. Modélisation des couplages entre réactions géochimiques et processus hydrodynamiques en milieu poreux - applications au stockage de CO₂ et à l'exploitation d'uranium. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. tel-00879817

HAL Id: tel-00879817

<https://theses.hal.science/tel-00879817>

Submitted on 4 Nov 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.

Habilitation à Diriger les Recherches
Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Modélisation des couplages entre réactions
géochimiques et processus hydrodynamiques en milieu
poreux – applications au stockage de CO₂ et à
l'exploitation d'uranium

Vincent LAGNEAU

Centre de Géosciences
Mines ParisTech

Soutenue le 24 septembre 2013 devant le jury composé de

Pierre Agrinier	Institut de Physique du Globe de Paris	rapporteur
Bernard Guy	École des Mines de Saint Étienne	rapporteur
François Guyot	U. Paris Diderot - Paris VII	rapporteur
Emmanuel Ledoux	MINES ParisTech	examineur
Jean-Marie Mouchel	U. Pierre et Marie Curie - Paris VI	examineur

Sommaire

Résumé	1
Abstract	2
I Introduction	3
II Développement d'un outil de transport réactif	7
1 Le code de transport réactif HYTEC	9
1.1 Méthode de couplage choisie pour HYTEC	10
1.2 Présentation succincte du modèle chimique	11
1.3 Développement du module hydrodynamique	12
1.3.1 Maillage	12
1.3.2 Module transport	18
1.3.3 Module d'écoulement saturé	23
1.3.4 Module d'écoulement non-saturé	24
1.3.5 Module thermique	28
1.4 Couplage	29
2 Développements spécifiques	31
2.1 Porosité variable	31
2.1.1 Difficultés de description précise du problème et d'algorithme de résolution	32
2.1.2 Algorithme développé dans HYTEC	32
2.1.3 Difficultés du modèle physique	34
2.2 Transport avec double porosité	36
2.2.1 Position du problème	36
2.2.2 Équations et résolution	37
2.2.3 Prolongements	38
2.3 Développement du module biphasique	39
2.3.1 Résolution du transport biphasique	39

2.3.2	Couplage avec la chimie	41
2.3.3	Résolution de l'écoulement biphasique	42
2.3.4	Une application	45
III	Applications	49
3	Applications du code HYTEC	51
3.1	Validation sur cas analytiques	51
3.2	Comparaison de codes	52
3.2.1	Benchmark Uranium	52
3.2.2	Benchmark MoMaS	52
3.3	Applications variées	54
4	Application au stockage de CO₂	57
4.1	Le stockage géologique du CO ₂	57
4.2	Durabilité des ciments de puits	59
4.3	Réactivité de la portlandite	63
4.4	Durabilité de la couverture	65
4.5	Voies de recherche ouvertes	66
4.6	Ouverture vers l'enseignement	68
5	Application à l'exploitation d'uranium par ISR	71
5.1	Métallogénie	71
5.1.1	Principe de la création de roll-front d'uranium	72
5.1.2	Simulations 1D	74
5.1.3	Simulations 2D	75
5.1.4	Poursuite des travaux	76
5.2	Exploitation par Récupération <i>in situ</i>	76
5.2.1	Modèle géochimique	77
5.2.2	Modèle géométrique	78
5.2.3	Simulation de gisement	78

IV	Perspectives de recherche	83
6	Bilan et perspectives	85
6.1	Perspectives de développement	85
6.1.1	Transport réactif en régime biphasique	86
6.1.2	Prise en compte de la spéciation isotopique	86
6.2	Perspectives d'application	88
6.3	Conclusion générale	89
	Bibliographie	91
A	Curriculum vitae	101
A.1	Domaines de compétence	101
A.2	Formation initiale	102
A.3	Fonction et expérience professionnelle	102
A.4	Activités de recherche	104
A.5	Enseignement	106
A.6	Responsabilités	109
A.7	Reviewer	109
A.8	Publications	109
A.8.1	Revue internationale à comité de lecture (type A)	109
A.8.2	Chapitre de livre	111
A.8.3	Revue nationale avec comité de lecture (type B)	111
A.8.4	Actes de colloques, congrès avec comité de lecture (type B)	112
A.8.5	Actes de colloques, congrès sans comité de lecture	113
A.8.6	Conférences, colloques, workshops	114
A.8.7	Rapports techniques	116
B	Publications choisies	117
B.1	Lagneau and van der Lee (2010b), <i>J. Cont Hyd.</i>	117
B.2	Lagneau and van der Lee (2010a), <i>Comput. Geosc.</i>	130
B.3	Jacquemet et al (2012)	146
B.4	Regnault et al (2009)	161
B.5	Lagneau et al (acc)	171

Résumé

Ce mémoire fait un point sur seize années de recherche dans le domaine du transport réactif, depuis mes travaux de thèse en 1997. Ces recherches s'articulent autour de deux axes équilibrés : d'une part le développement du programme de transport réactif HYTEC, d'autre part l'application de ce modèle dans différents domaines.

Les deux premières parties du rapport détaillent certains points marquants, pour la plupart publiés ou en cours de publication, de ces travaux de recherche en suivant la double logique développement et applications. La dernière partie propose une réflexion sur des pistes de prolongement de ces recherches.

Développement d'outil de transport réactif

La première partie, très numérique, détaille le fonctionnement du code HYTEC auquel j'ai participé depuis mon arrivée dans le laboratoire. Les équations sous-jacentes du modèle sont décrites. Les méthodes de résolution reposent sur une discrétisation volumes finis sur des éléments de Voronoï pour toute la partie hydrodynamique (écoulement, transport et thermique). Le couplage entre la chimie et le transport est résolu de manière séquentielle itérative. Des développements spécifiques sont ensuite présentés. La prise en compte de la *rétroaction de la chimie sur le transport* exige des méthodes de couplage spécifiques pour assurer la convergence vers la solution : son effet doit être intégré au coeur du couplage entre chimie et transport. La simulation de *milieux à double porosité* peut être simulée de manière très élégante en dédoublant les mailles chimiques. L'*intégration des gaz* a des implications sur la résolution de l'écoulement (et la nécessité de résoudre simultanément les équations en pression et en teneur en gaz), le transport (de la phase gaz indépendamment de la phase aqueuse) et le couplage avec la chimie et l'équilibre eau-gaz.

Applications

Le code HYTEC est utilisé dans de nombreux domaines, dans l'équipe et à l'extérieur notamment par les membres du consortium de développement Pôle Géochimie Transport. Deux familles d'applications sur lesquelles j'ai particulièrement travaillé ces dernières années sont détaillées.

Le stockage géologique de CO₂ est une technologie intéressante pour limiter les émissions de gaz à effet de serre. Avant que la technologie soit déployée, il est indispensable de démontrer son efficacité. Les méthodes détaillées s'attachent à vérifier la durabilité des barrières de stockage : puits et couverture.

L'exploitation d'uranium par ISR est une technique utilisée pour les gisements de fort tonnage mais faible teneur. Elle consiste à faire circuler des fluides dans le gisement pour dissoudre et extraire l'élément visé. La simulation par transport réactif est particulièrement bien adaptée pour décrire les phénomènes. Les travaux détaillés visent à simuler la formation des gisements et leur exploitation.

Abstract

This report is a snapshot after sixteen years of research in the field of reactive transport, since the beginning of my Ph.D. in 1997. The research revolves around two poles : on the one hand the development of the reactive transport code HYTEC, on the other hand application of the code in different fields of the Earth Sciences.

The first two parts of the report detail several key points from this research work, most of them published or being published, following the dual development/application logic. The last part opens towards interesting future work.

Development of a reactive transport code

The first part, mostly numeric analysis, details the main features of the code HYTEC, in which I have been heavily involved since I joined the laboratory. The underlying equations of the model are given. The resolution methods rely on a finite volume discretization over a Voronoi mesh for the whole hydrodynamic part (flow, transport, heat). Coupling between chemistry and transport is performed through a sequential iterative scheme. Specific developments are then presented. The *feedback of chemistry on transport* requires specific coupling treatment to ensure convergence to the correct solution : the effects need to be taken care of within the coupling iterations. *Dual porosity* simulation can be elegantly simulated by duplicating the chemical nodes. Integrating the *simulation of gases* have implications on the flow- (simultaneous resolution of the pressure and saturation equations), and transport-solver (species in the gas phase independently of the water phase), and finally coupling with chemistry and gas-water equilibrium.

Applications

The HYTEC code is used in various domains of the Earth Sciences, in and out our laboratory notably by the members of the consortium Pôle Géochimie Transport (Reactive transport group). The document details two families of applications I have been particularly interested in over these years.

The geologic storage of CO₂ is a potential technology to mitigate greenhouse gas emissions. Before the technology spreads out, a demonstration of its efficiency is required. The methods detailed in the document focus of the integrity of barriers : wells and caprock.

Uranium exploitation by ISR is a technique used for high reserve but low grade deposits. The economic element is retrieved by circulation of a fluid (*e.g.* acid) in the ore body. Reactive transport simulation is particularly adapted to describe the system. The work described here aim at simulating the ore formation and its exploitation

Première partie

Introduction

La modélisation des processus hydrodynamiques dans les milieux géologiques, couplés aux interactions entre eaux et roches, n'est pas une science nouvelle. Des précurseurs ont commencé dans les années 1980 : [Steeffel \(1993\)](#); [Yeh and Tripathi \(1990\)](#) et à MINES ParisTech [Coudrain-Ribstein and Morel \(1987\)](#) – avec notamment l'article fondateur [Yeh and Tripathi \(1989\)](#). Cependant, au milieu des années 1990, la légitimité des codes de transport réactif n'était clairement pas acquise : il restait largement entendu que pour des applications « sérieuses », les approches de type coefficient de retard étaient bien préférables puisqu'elles requéraient moins de paramétrisation.

Les choses ont changé aujourd'hui. Sous l'impulsion exercée par les recherches sur le stockage des déchets radioactifs dans différents pays, et la nécessité de démontrer la durabilité de ces stockages sur le très long terme (100 000 à 1 000 000 d'années), de nombreuses équipes ont travaillé vers la mise au point de codes couplés hydrodynamique et géochimie performants. Ce type de simulations a aujourd'hui démontré tout son intérêt dans la compréhension des mécanismes d'interaction eau-roche couplés avec les circulations d'eau souterraines. Elles ont également démontré leur légitimité dans la quantification et la prédiction, et ce dans des domaines très variés : durabilité de barrières géologiques pour les stockages, mobilisation et transferts de polluants depuis des verses de mines, métallogénie, et bien d'autres.

Lorsque j'ai commencé mon travail de thèse en 1997 au Commissariat à l'Énergie Atomique, le transport réactif était encore dans cette période charnière : un début de reconnaissance prudente, de l'enthousiasme dans certaines équipes de développement, et des applications encore limitées, souvent au niveau de la démonstration. Mon travail a consisté alors à développer une thématique dont on pressentait l'importance, sans que des moyens aient vraiment été mis pour la rendre concrète : la rétroaction de la chimie sur les écoulements et le transport. En effet, bien que les approches couplées aient intégré dès le début les interactions entre transport et chimie, celles-ci se cantonnaient essentiellement à l'échange de matière : apport de réactif par la partie transport du couplage, modification de la répartition entre parties mobiles et immobiles liée à la spéciation géochimique. Or, on comprend intuitivement que les réactions de dissolution et précipitation modifient la porosité, donc la structure du milieu poreux et en réaction tous les paramètres hydrodynamiques tels que perméabilité ou coefficient de diffusion. Mon travail a consisté alors à produire des algorithmes rigoureux pour prendre en compte cette rétroaction, et en tester l'efficacité dans le code HYTEC développé à l'École des Mines de Paris.

Depuis, j'ai continué à m'impliquer pleinement dans le développement des codes de transport réactif. Depuis treize ans, je contribue ainsi au développement du code HYTEC. À l'origine, en rejoignant la petite équipe transport réactif au Centre d'Informatique Géologique (avec Jan van der Lee à l'origine du code et de l'équipe et Laurent De Windt), où je me suis attaché d'une part aux développements du code (essentiellement dans les parties transport, écoulement, thermique et leur couplage avec la chimie) et à son application dans des domaines variés (stockage, impact, durabilité de géomatériaux). Avec le temps et les ré-organisations au sein de l'École, une équipe de six personnes a été constituée autour de la thématique géochimie et transport réactif : l'équipe Hydrodynamique et Réactions au sein du Centre de Géosciences. Depuis, ma fonction a évolué, avec la prise de responsabilité

de l'équipe et du projet de développement, mais mon projet de recherche tourne toujours autour de cette thématique, avec un double volet développement et applications.

Dans ce document, je propose une illustration de quinze années de recherche dans le domaine du transport réactif. On y retrouvera cette double implication d'une part dans les développements d'outils et d'algorithmes, en particulier au sein du logiciel HYTEC (chapitres 1 et 2), et d'autre part dans des applications variées – ici concentrées autour de deux domaines : le stockage géologique du CO₂ (chapitre 4) et l'exploitation de l'uranium par Récupération *in situ* (chapitre 5). Le rapport se conclut sur des perspectives de recherche qui prolongent la réflexion et tente une projection sur les années à venir (chapitre 6).

Une volumineuse annexe (annexe A) détaille mon parcours, mes enseignements, encadrements, participations à des jurys et responsabilités diverses au cours de ma vie professionnelle. Elle contient également une liste exhaustive de mes publications (section A.8). Certaines publications importantes, sur lesquelles s'appuient en partie le texte du manuscrit sont reproduite en fin de document.

À noter : l'écriture de ce document a aussi été l'occasion de me replonger dans certains aspects bibliographiques que j'avais pu perdre de vue avec l'évolution de mes thématiques de recherche. Le texte s'appuie ainsi sur des articles de la bibliographie en plus des articles que j'ai pu co-signer : ces derniers se distinguent visuellement en gras dans le corps du texte — par exemple **Lagneau and van der Lee (2010b)** par rapport à **Yeh and Tripathi (1989)**.

Deuxième partie

Développement d'un outil de transport réactif

Chapitre 1

Le code de transport réactif HYTEC

Ce chapitre s'appuie particulièrement sur:

- la documentation technique complète de R2D2 (le module hydrodynamique d'HYTEC) : [Lagneau \(2003\)](#)
- les publications de description du logiciel HYTEC : [van der Lee et al. \(2002, 2003\)](#).

HYTEC est un code de transport réactif, développé à MINES ParisTech depuis le milieu des années 1990. Construit autour du code de spéciation géochimique CHES (van der Lee, 2009), il fait communiquer des modules spécifiques pour la construction de maillages adaptés, la résolution des problèmes d'écoulement (saturé, non-saturé et biphasique), de transport (d'espèces aqueuses et de constituants d'une phase gazeuse) et de thermique.

HYTEC repose fondamentalement sur une méthode de séparation des opérateurs (cf. 1.1). Cette organisation du code a permis une séparation des tâches de développements. Ainsi, l'essentiel du travail de développement du code entre 2000 et 2009 a été réparti entre :

- Jan van der Lee pour la partie géochimique,
- moi-même pour la partie hydrodynamique,

le couplage s'effectuant en tandem. Depuis 2009, le départ de Jan van der Lee et le renforcement de l'équipe avec le recrutement de Caroline de Dieuleveult puis de Jérôme Corvisier ont modifié cette répartition des tâches, mais sans remettre en cause pour le moment les principes sous-jacents du code.

Ce chapitre revient sur les choix de base du code : algorithme de couplage, description (sommaire et très mathématique) du problème chimique ; il développe ensuite beaucoup plus largement le choix de la discrétisation et les équations et méthodes mises en oeuvre pour résoudre les problèmes d'hydrodynamique dans lesquels j'ai plus impliqué au premier degré.

1.1 Méthode de couplage choisie pour HYTEC

Plusieurs méthodes sont décrites dans la bibliographie pour coupler chimie et transport. Elles s'organisent en deux grandes familles (Yeh and Tripathi, 1989).

Les méthodes globales, ou implicites : ces méthodes intègrent les équations de la chimie (conservation de la masse, loi d'action de masse et cinétique) dans les équations de transport. Elles permettent d'obtenir un unique système algèbro-différentiel, dont le nombre d'inconnues est égal au nombre de mailles (N_{mailles}) multiplié par le nombre de composantes de base ($N_{\text{composantes}}$).

Bien que le système soit lourd et complexe, les méthodes habituelles peuvent être utilisées pour le résoudre, y compris des méthodes implicites en temps qui réduisent les contraintes sur le pas de temps de calcul et assurent la convergence (Steeffel and MacQuarrie, 1996).

les méthodes de séparation d'opérateurs ou séquentielles : dans ces méthodes, le transport et la chimie sont résolus de manière séquentielle : d'abord le transport déplace les éléments mobiles d'une maille à l'autre, puis la chimie résout la spéciation au sein de chaque maille en conservant les totaux. En découplant les opérateurs, ces méthodes permettent une grande modularité des codes (et la séparation des tâches de développement) et facilitent la parallélisation.

Le programme résout séquentiellement des systèmes d'équations beaucoup plus petit : le transport résout pour chaque composante (donc $N_{\text{composantes}}$ fois) un système linéaire de taille N_{mailles} , puis la chimie doit résoudre pour chaque maille (donc N_{mailles} fois) un système algèbro-différentiel très petit de taille $N_{\text{composantes}}$.

Il a été démontré que les méthodes séquentielles non-itératives sont exactes à condition de respecter des pas de temps limités (et *a priori* difficiles à estimer) – en fonction des conditions de calcul, le pas de temps peut être extrêmement réduit (Barry et al., 1996; Carrayrou et al., 2004). Les méthodes séquentielles itératives apportent une amélioration significative : pour chaque pas de temps, la solution est recherchée par un algorithme de point fixe qui résout séquentiellement les deux systèmes. La convergence vers le point fixe assure la validité de la solution obtenue. La méthode est juste sans condition de stabilité, mais elle peut parfois avoir des difficultés pour converger.

Lorsque le projet HYTEC a été démarré, la taille systèmes pour les méthodes globales étaient un vrai limitant pour les systèmes étudiés. Cela est beaucoup moins vrai aujourd'hui grâce aux progrès de l'informatique – ainsi certaines équipes utilisent maintenant des approches globales : par exemple Hoffmann et al. (2010), de Dieuleveult et al. (2009), et les codes MIN3P (Mayer et al., 2002) et CrunchFlow/GIMRT en 2D (Steeffel and Yabusaki, 1996). Cette approche, longtemps délaissée en raison de ses coûts autrefois prohibitifs (mémoire et CPU, Yeh and Tripathi, 1989) est maintenant un domaine très actif, où de nombreuses méthodes nouvelles sont testées. Néanmoins, les méthodes séquentielles gardent tout leur intérêt, notamment pour la facilité de programmation et de maintenance des codes, grâce à la séparation des opérateurs – de nombreuses équipes continuent à développer avec cette méthode : par exemple CrunchFlow/OS3D en 3D (Steeffel and Yabusaki, 1996), ToughReact (Xu et al., 2011).

Pour ces raisons, dès l'origine, l'équipe de développement d'HYTEC s'est orienté vers les méthodes séquentielles, et plus exactement vers la **méthode séquentielle itérative**, qui assure l'exactitude des résultats.

1.2 Présentation succincte du modèle chimique

L'objectif de cette partie n'est pas de développer en détail les processus chimiques et leur représentation mathématique — mon intervention dans cette partie du code a été très limitée. Il s'agit malgré tout de donner les bases suffisantes pour pouvoir ensuite expliquer correctement les algorithmes de couplage. Je resterai donc volontairement à un niveau très mathématique — le sens chimique viendra plus tard avec les applications du code HYTEC à la partie III.

La description mathématique de la chimie repose sur le principe des composantes de base (par exemple De Windt et al., 2005). Il s'agit de recenser toutes les espèces chimiques du système et les relations chimiques qui les lient ; il est ensuite possible de définir une *base* de composantes, c'est à dire la plus petite famille d'espèce permettant d'exprimer l'ensemble des autres espèces — au sens algébrique du terme, il s'agit d'une famille libre et génératrice. Ainsi, chaque espèce s_j peut s'écrire comme unique produit d'une réaction ayant pour réactifs ces composantes de base $(s_i)_{i \in \{1..N_{\text{composantes}}\}}$, avec des coefficients de stoechiométrie α_{ij} :

$$\forall s_j, \quad s_j \rightleftharpoons \sum_{i=0}^{N_{\text{composantes}}} \alpha_{ij} s_i$$

La loi d'action de masse permet par ailleurs de relier l'activité (s_i) des composantes et celle du produit — à l'équilibre, le produit d'activité ionique Q est égal à la constante de réaction K :

$$K_j = Q_{j_{\text{éq}}} = \frac{(s_j)}{\prod_{i=0}^{N_{\text{composantes}}} (s_i)^{\alpha_{ij}}}$$

Enfin, certaines espèces peuvent être contraintes par des cinétiques de réaction. Classiquement pour les espèces minérales (Lasaga, 1998), la vitesse de réaction (l'évolution de la concentration $[s_j]$) est reliée à une constante cinétique, une surface réactive et l'écart à l'équilibre :

$$\frac{d[c_j]}{dt} = k_j S_j \left(1 - \frac{Q}{K} \right)$$

Dans HYTEC, une formulation plus riche a été introduite, qui étend ces notions à toutes les espèces du système (complexes aqueux, sites de surface) et permet de représenter aussi des effets catalytiques ou inhibiteurs (terme $[s_k]^\gamma$), des effets de saturation d'espèces utiles ou poison (terme de Monod $[s_k]/(K_k + [s_k])$) ou des termes énergétiques.

À partir de ces relations, il est possible de construire un ensemble d'équations. Tout d'abord, on peut construire une équation de conservation de la masse totale pour chaque composante

de base :

$$\forall i, \quad Tot(s_i) = [s_i] + \sum_j \alpha_{ij}[s_j]$$

Dans cette équation, chaque espèce dérivée peut être substituée par des composantes de base en utilisant la loi d'action de masse pour les espèces à l'équilibre ou l'équation différentielle pour les espèces cinétiques.

L'ensemble conduit à un système d'équations algèbro-différentielles, avec pour inconnues la concentration des composantes de base. Ce système est résolu par une méthode itérative (Newton-Raphson modifié). Ensuite, la concentration de chaque espèce peut être reconstituée *via* les équations de loi d'action de masse ou de cinétique. En pratique, pour les besoins du transport réactif, il suffit de reconstruire les parties mobiles et immobiles de chaque composante de base. La spéciation effective n'est en pratique calculée qu'à des instants programmés et uniquement pour certaines espèces demandées en sortie par l'utilisateur.

1.3 Développement du module hydrodynamique

À la fin des années 1990, deux tentatives préliminaires de prolongement de CHES vers le transport réactif ont été réalisées. La première reposait sur un petit outil de résolution des équations de transport en différences finies (RT1D), la seconde sur un couplage avec le code d'écoulement et transport METIS développé lui aussi à MINES ParisTech sur la base d'éléments finis (Goblet, 1990). C'est à cette époque qu'a commencé à se structurer une petite équipe au sein du Centre d'Informatique Géologique (Jan van der Lee, Laurent De Windt et Vincent Lagneau) autour du transport réactif et d'HYTEC. L'augmentation de ressource sur cette thématique a permis d'élargir les ambitions du laboratoire sur ce code et a suscité le développement d'un module hydrodynamique spécifique pour HYTEC : le module R2D2 (Lagneau, 2003). Le code a été construit dès le début dans une optique de couplage avec la chimie, ce qui a guidé un certain nombre de choix techniques.

1.3.1 Maillage

Choix de la discrétisation spatiale

Dans une optique de couplage avec la chimie, les schémas volumes finis ont rapidement fait apparaître un avantage intéressant : l'identité de support pour les inconnues du transport et de la chimie. En effet, dans les schémas par séparation des opérateurs considèrent chaque maille du système comme un réacteur chimique indépendant. Pour la chimie, et sous l'hypothèse d'homogénéisation dans un *Volume Élémentaire Représentatif*, la concentration des différents éléments chimiques est ainsi uniforme à l'intérieur de chacun de ces réacteurs.

On retrouve cette représentation de concentrations uniformes par mailles dans les schémas de discrétisation par Différences Finies et par Volumes Finies (ou Différences Finies

intégrées). Dans ce cas, les échanges d'informations entre les modules chimiques et hydrodynamiques sont donc particulièrement faciles (Fig. 1.1). Le schéma Volumes Finis présente en outre, par construction, la particularité de conserver les flux ; cette propriété est particulièrement intéressante dès lors qu'on s'intéresse aux bilans de matières et pas seulement à la position de fronts de migration.

À l'inverse, dans les schémas de discrétisation par Éléments Finis, les concentrations sont définies sur les sommets des mailles, avec différents types d'interpolation (linéaire ou plus complexe) entre les sommets. Cette différence de support implique de prendre des précautions particulières pour faire dialoguer les modules hydrodynamiques et chimiques afin d'assurer que les bilans de masses sont bien conservés. Le problème est relativement gérable pour les concentrations. Il devient très complexe lorsque la porosité n'est pas considérée uniforme et constante dans le temps : la porosité dépend directement de la chimie (*via* les concentrations minérales locales). Ainsi, l'évolution locale de minéralogie implique des modifications de la porosité qu'il faut transmettre d'un support à l'autre avec des prises de moyennes plus ou moins hasardeuses.

Suivant ce constat, le développement du module hydrodynamique s'est orienté vers un **schéma Volumes Finis**, dont le choix n'a pas été remis en cause depuis.

Choix du type de maillage

La question suivante était le type de maillage à utiliser : maillage régulier ou maillage non conforme. Cette question a été tranchée par ses conséquences sur les temps de calcul. En 2000, avec les méthodes algorithmiques développées et la puissance de calcul disponible, les calculs étaient lancés en routine sur une centaine de mailles (en 1D) et quelques milliers de mailles au mieux pour les calculs 2D (2500 mailles pour le calcul de démonstration en dernière partie de ma thèse). Dans ces conditions, il était important de prévoir des maillages permettant d'économiser fortement le nombre de mailles.

Cette contrainte éliminait de fait les maillages réguliers, et même les maillages écossais pour lesquels un raffinement local du maillage diffuse sur une partie importante du domaine. C'est ainsi qu'a été fait le choix de **maillages de type Voronoï** (plus proche voisins, Fig. 1.2, cf. 1.3.1). Ces maillages présentent les avantages suivants :

- grande souplesse de la forme du domaine à mailler, la forme *a priori* quelconque des éléments permet d'approcher de manière satisfaisante tout domaine approché par un ensemble de polygones ;
- position complètement arbitraire des centres des mailles (y compris sur une limite du domaine) ;
- indépendance vis-à-vis de la forme et de la taille des mailles adjacentes (avantages face à un maillage rectangle écossais) ;
- possibilité de faire varier de manière rapide la taille de mailles adjacentes (avantage face à l'utilisation de mailles en carrés gigognes).

Malheureusement, rien n'est gratuit. D'une part, la construction du maillage est relativement complexe – c'est même un problème encore ouvert en 3D. D'autre part, la mise en forme des équations discrètes demande plus de gymnastique (pour retrouver les voisins et

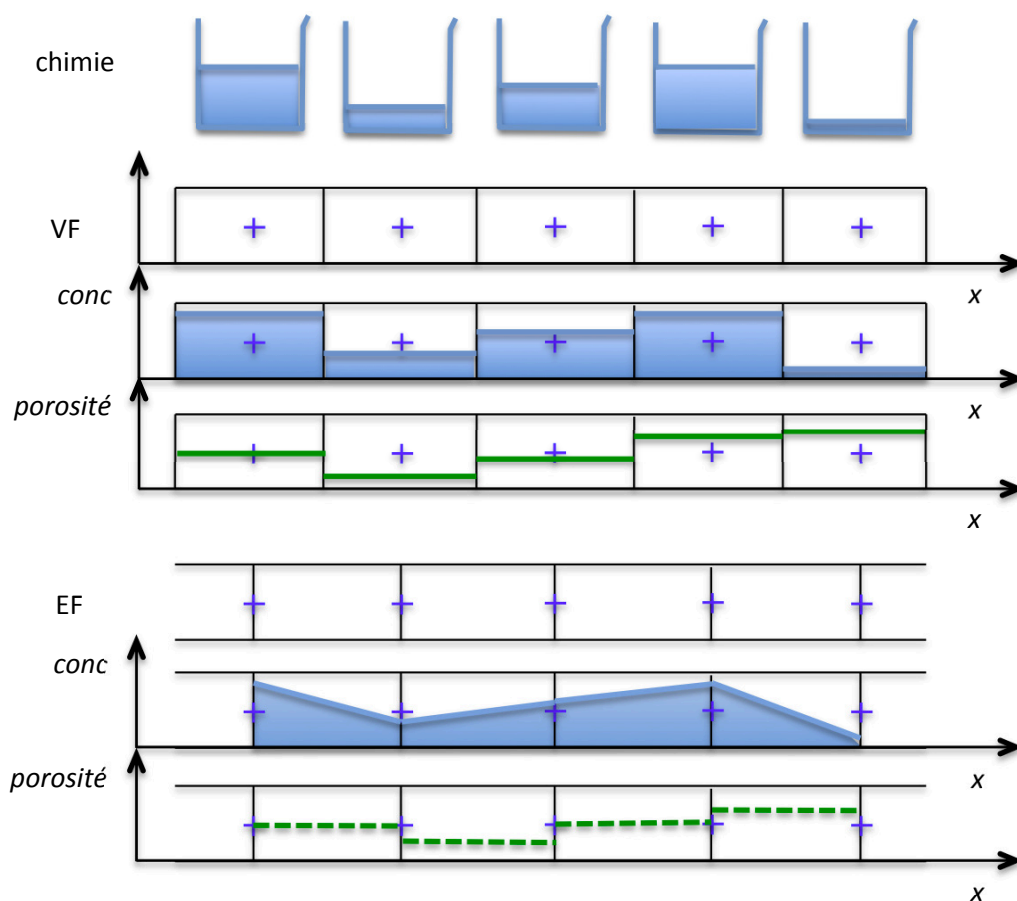


FIGURE 1.1 – Support des inconnues chimiques dans les schémas Volumes Finis, Éléments Finis et rapport avec la description dans le module chimique. Les concentrations VF se superposent à la description chimique — les concentration EF sont interpolées entre chaque centre. Le support de la porosité (qui dépend de la chimie *via* la teneur en minéraux) est identique pour la chimie et les VF — il y a déconnexion entre les supports chimie et EF qui implique le recours à des moyennes malaisées.

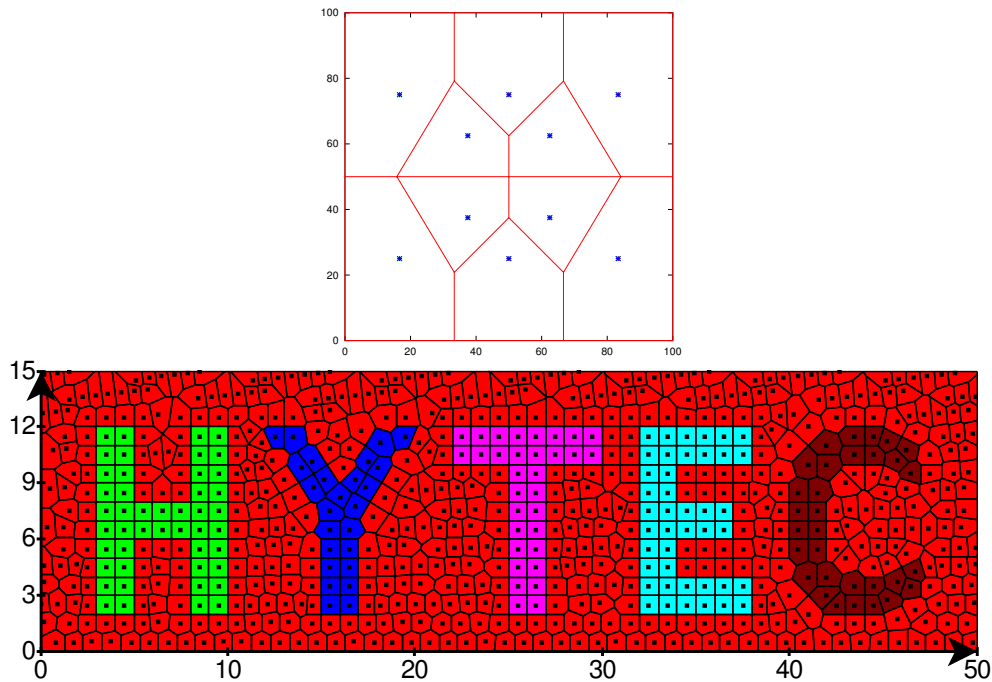


FIGURE 1.2 – Exemples de maillage de Voronoï

les propriétés des inter-maillages) que pour des maillages réguliers par exemple.

Le choix du support par un maillage de Voronoï n'a pas encore été remis en cause dans le code HYTEC. Il est encore suffisamment efficace pour tous les problèmes traités jusqu'à présent. Cependant l'avantage de l'optimisation du nombre de mailles devient moins prépondérant : avec les progrès dans les algorithmes de calcul, ainsi que dans la puissance de calcul des ordinateurs, des calculs de plus de 100 000 mailles sont maintenant entrepris (cf. 5). En outre, les problématiques étudiées ont évolué. Les modèles historiques s'appuyaient largement sur des milieux "technologiques" dans laquelle la principale source d'hétérogénéité étaient des interfaces géométriques dans le milieu (colis et alvéoles dans un stockage de déchets radioactifs par exemple). Aujourd'hui, les applications se déplacent vers des milieux géologiques, dans laquelle l'hétérogénéité des propriétés est intrinsèque : variabilité spatiale de la composition chimique ou des propriétés hydrodynamiques telles que porosité ou perméabilité. L'utilisation de maillage non-conformes n'apporte pas de réel avantage dans ces situations. Bien sûr, les maillages rectangulaires sont une sous-classe de maillages de Voronoï (qui plus est particulièrement simples à construire), ce qui ne limite pas de fait les possibilités d'HYTEC. Cependant, dans ce nouveau paradigme, des gains d'efficacité sont sans doute possibles en recodant certains modules hydrodynamiques sur des maillages réguliers.

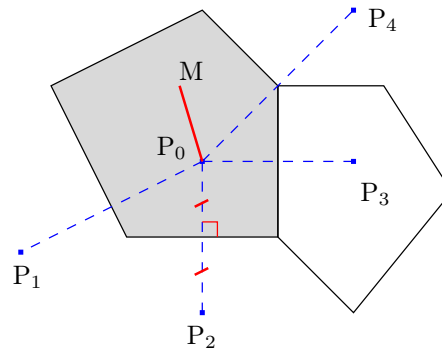


FIGURE 1.3 – Schéma d'un élément d'un maillage de Voronoï. le point P_0 est au centre de la maille \mathcal{M}_0 ; ses voisins P_1 , P_2 , P_3 et P_4 ont été représentés. Les côtés de la maille \mathcal{M}_0 séparant les points P_0 et P_i sont les médiatrices des segments $[P_0P_i]$. Le plus proche voisin du point M est P_0 , M est donc situé dans la maille \mathcal{M}_0 .

Propriétés et construction du maillage

Les maillages de Voronoï sont des maillages non-conformes. Ils s'appuient sur un ensemble arbitraire de points sur lesquels sont construites des mailles suivant l'approche plus proche voisin : un point M quelconque appartient à la maille \mathcal{M}_i de centre P_i , si et seulement si P_i est le plus proche voisin de M . De manière corollaire, les interfaces entre deux mailles sont donc les médiatrices entre deux centres de maille voisins.

La fabrication du maillage repose sur un algorithme récursif, optimal pour des calculs non-parallélisés (Aurenhammer, 1991). Il s'agit de construire le maillage sur des sous-ensembles de plus en plus gros de l'ensemble des points supports.

Soit $\mathcal{S} = \{\text{ensemble des points supports } (P_i)_{i \in [1..N]}\}$ et $\mathcal{S}_n = \{\text{ensemble des } n \text{ premiers points supports}\}$.

\mathcal{M}_0 est évident à construire.

Supposons le maillage de Voronoï \mathcal{M}_n construit pour \mathcal{S}_n . La construction du maillage \mathcal{M}_{n+1} associé à \mathcal{S}_{n+1} peut se faire en *insérant* le point P_{n+1} dans le maillage \mathcal{M}_n (cf. 1.4). Pour cela, il faut commencer par trouver à quel élément appartient le point P_{n+1} . Cette recherche se fait en moyenne en temps $\mathcal{O}(n/2)$; en pratique, si les points P_i sont bien convenablement ordonnés (on peut s'arranger pour que P_i soit souvent proche de P_{i-1}), la recherche est beaucoup plus rapide, voire $\mathcal{O}(1)$.

Un fois l'élément j auquel appartient P_{n+1} trouvé, il suffit de couper en deux l'élément j et d'insérer P_{n+1} dans la bonne partie. La cellule provisoire créée pour P_{n+1} se trouve dotée d'un certain nombre de voisins, dont il suffit de remettre les frontières à jour : il peut aussi apparaître de nouveaux voisins ou certains peuvent disparaître. Ceci requiert un traitement assez minutieux, mais finalement peu coûteux : toutes ces opérations se font en temps constant $\mathcal{O}(1)$.

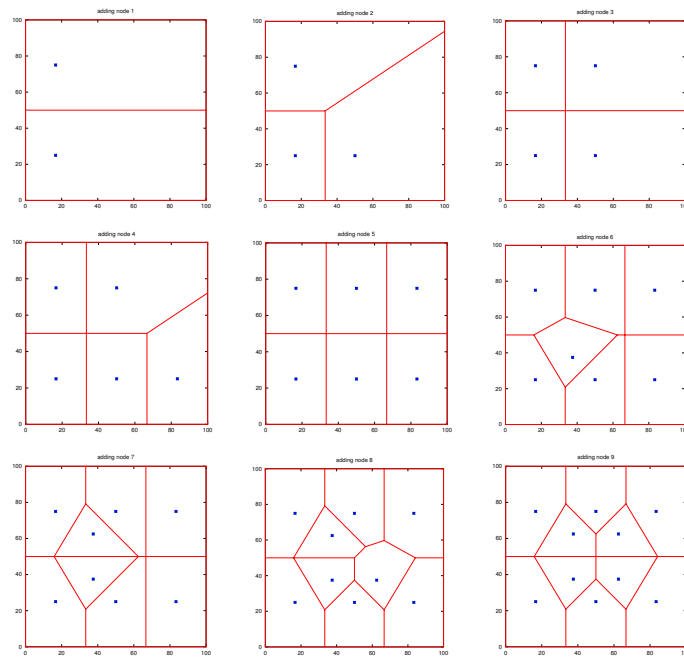


FIGURE 1.4 – Création récursive du maillage de Voronoï associé à un ensemble de 10 points supports.

Au total, la méthode est donc en théorie en temps $\mathcal{O}(n^2)$, mais elle descend en pratique, pour les cas où les points supports sont bien ordonnés en temps $\mathcal{O}(n \ln(n))$. Le générateur de points supports est (heureusement) un générateur de points bien ordonnés, aussi le calcul du maillage de Voronoï est-il relativement rapide.

Le traitement des *maillages non-convexes* est un peu particulier. En effet, la méthode présentée ci-dessus suppose que chaque élément intermédiaire est convexe. Si le domaine est non-convexe, ce n'est évidemment plus le cas : le maillage \mathcal{M}_0 ne comporte qu'un unique élément qui a la forme du domaine et est donc non-convexe.

Le problème a été résolu en ramenant les cas non-convexes au cas convexe. Pour les cas non-convexe, un *sur-domaine* convexe est créé ; il s'agit en pratique d'un rectangle circonscrit au domaine (avec une bande de sécurité de 10%). Le maillage \mathcal{M}'_n construit avec l'ensemble des points support \mathcal{S}_n et sur le sur-domaine est facile à créer : il entre complètement dans le cas convexe étudié précédemment.

Il suffit ensuite de découper les éléments en contact avec les frontières du sur-domaine pour ramener le maillage \mathcal{M}'_n au maillage \mathcal{M}_n désiré (*cf.* 1.5).

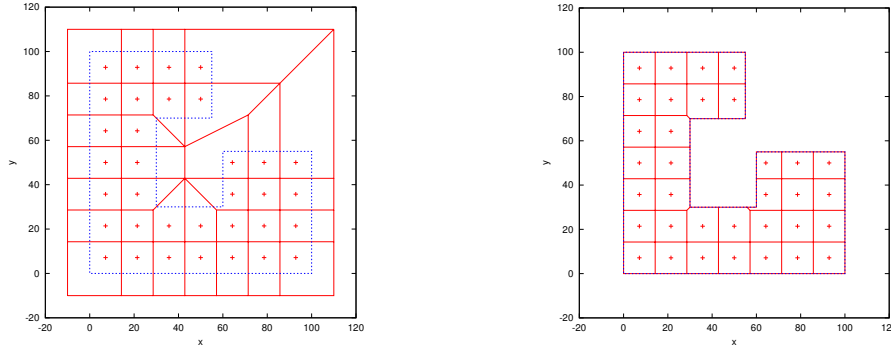


FIGURE 1.5 – Création d’un maillage de Voronoï sur un domaine non-convexe. Un premier maillage est construit sur un sur-domaine convexe, puis le maillage est restreint pour revenir au domaine initial.

1.3.2 Module transport

Équations

Trois mécanismes principaux participent au transport : la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique. La comparaison de ces trois termes avec la variation de masse permet d’obtenir l’équation du transport convectif/dispersif pour un traceur de concentration c :

$$\frac{\partial \omega c}{\partial t} = \text{div} \left(\underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c - c \overrightarrow{\mathbf{U}} \right). \quad (1.1)$$

Au moment du développement du module, et pour simplifier l’écriture du système, nous avons choisi de nous limiter aux cas isotropes (diffusion et dispersion scalaires et non tensoriels). Cette hypothèse simplificatrice était acceptable à cette époque et suivant les applications visées : maillages relativement petits, applications plutôt “technologiques”. Aujourd’hui, elle devient de plus en plus une restriction importante du modèle, qui imposera vraisemblablement une refonte prochaine du module de transport (et des modules d’écoulement ci-dessous) pour ajouter une composante tensorielle aux paramètres.

L’équation isotrope devient ainsi :

$$\frac{\partial \omega c}{\partial t} = \text{div} \left(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c - c \overrightarrow{\mathbf{U}} \right). \quad (1.2)$$

Le terme D regroupe les contributions respectives de la diffusion et de la dispersion, sous forme d’un coefficient de diffusion/dispersion *effectif* :

$$D = \omega D_p + \alpha \|\overrightarrow{\mathbf{U}}\|,$$

où D_p est le coefficient de diffusion de pore, et α la dispersivité du milieu.

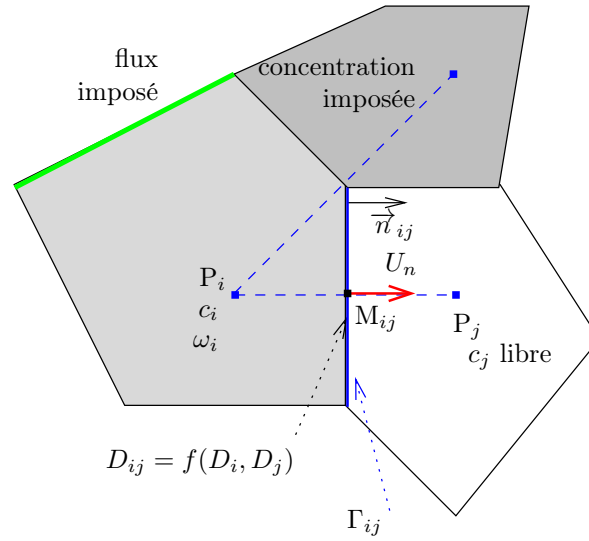


FIGURE 1.6 – Définition des paramètres, variables et conditions aux limites des calculs de transport.

Discrétisation spatiale

Afin d'aider à la compréhension de la démonstration suivante, les définitions des différents paramètres et variables du problème sont schématisées à la figure 1.6

L'équation du transport 1.2 doit être vérifiée sur la totalité du domaine. Il suffit que l'intégrale de cette équation soit vérifiée sur chaque élément de maillage A_i . L'intégration de l'équation sur un élément de maillage donne :

$$\iint_{A_i} \frac{\partial \omega c}{\partial t} d\Omega = \iint_{A_i} \operatorname{div} \left(D \overrightarrow{\operatorname{grad}} c - c \overrightarrow{U} \right) d\Omega \quad (1.3)$$

$$= \int_{\partial A_i} \left(D \overrightarrow{\operatorname{grad}} c - c \overrightarrow{U} \right) \cdot \overrightarrow{n} ds, \quad (1.4)$$

où $d\Omega$ est un élément de volume de l'élément A_i , ∂A_i est la frontière de l'élément A_i , \overrightarrow{n} le vecteur normal sortant en tout point à la frontière, ds est un élément de longueur de la frontière.

Plus généralement, cette équation peut être réécrite en remplaçant le terme de flux par un terme quelconque (terme source, conditions aux limites). Il est de plus possible d'intégrer le premier terme de l'équation, en remarquant que la porosité et la concentration sur l'élément M_i (d'aire A_i) est supposée uniforme (hypothèse des volumes finis). On obtient ainsi :

$$A_i \frac{\partial \omega_i c_i}{\partial t} = \sum_{j \text{ voisins}} \phi_{ij}, \quad (1.5)$$

où ϕ_j est le flux entrant par la frontière en contact avec le voisin j .

Dans le cas où le voisin de P_i est une maille quelconque de centre P_j , ce flux s'écrit :

$$\phi_{ij} = \int_{\Gamma_j} \left(D \overrightarrow{\text{grad}} c - c \overrightarrow{U} \right) \cdot \overrightarrow{n}_{ij} ds.$$

Il est possible d'exprimer c_i et c_j par rapport à un point quelconque de la frontière Γ_{ij} par expansion de Taylor :

$$\begin{cases} c_i = c_{ij} + \overrightarrow{M_{ij}P_i} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c \Big|_{M_j} + o(\overrightarrow{M_jP_i}) \\ c_j = c_{ij} + \overrightarrow{M_{ij}P_j} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c \Big|_{M_j} + o(\overrightarrow{M_jP_j}), \end{cases}$$

ce qui, compte tenu du fait que $\overrightarrow{M_jA} = -\overrightarrow{M_jB_j}$ (c'est la spécificité du maillage!), se résout en :

$$\begin{cases} c_{ij} = \frac{c_i + c_j}{2} + o(\overrightarrow{M_jP_i}) \\ \overrightarrow{\text{grad}} c \Big|_{M_j} = \frac{c_j - c_i}{\|\overrightarrow{P_iP_j}\|} + o(\overrightarrow{M_jP_i}) \end{cases}$$

Dans cette approximation à l'ordre 1, la concentration et le gradient de concentration à la frontière sont uniformes et ne dépendent que des concentrations aux points P_i et P_j .

Grâce à cette remarque, le flux qui traverse la frontière Γ_{ij} s'écrit :

$$\phi_{ij} = \frac{\|\Gamma_j\|}{2} \left[D_{ij} \frac{c_j - c_i}{\|\overrightarrow{P_iM_{ij}}\|} - (c_i + c_j) \left(\overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n}_{ij} \right) \right]. \quad (1.6)$$

avec les notations de la figure 1.6. Le coefficient de diffusion D_{ij} est le coefficient de diffusion au point M_{ij} . Il peut être interpolé à partir des valeurs en P_i et P_j par

$$D_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_j}}. \quad (1.7)$$

Par construction, les distances $M_{ij}P_i$ et $M_{ij}P_j$ sont égales. L'interpolation du coefficient de diffusion/dispersion est donc assez inoffensive.

Remarque 1 : le schéma présenté ci-dessus repose sur une discrétisation spatiale *centrée*. On peut également choisir de décentrer vers l'amont de l'écoulement (plus stable, mais introduisant une dispersivité numérique de valeur $\frac{\|\overrightarrow{P_iM_{ij}}\|}{2}$) :

$$\begin{cases} c_{ij} = c_i & \text{si } \overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n}_{ij} > 0 \\ c_{ij} = c_j & \text{sinon} \\ c_j = c_{ij} + \overrightarrow{M_{ij}P_j} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c \Big|_{M_j} + o(\overrightarrow{M_jP_j}). \end{cases}$$

Dans ce cas, l'expression du flux à travers la frontière est légèrement différente :

$$\phi_{ij} = \|\Gamma_j\| \left[D_{ij} \frac{c_j - c_i}{2\|\overrightarrow{P_iM_{ij}}\|} - c_{ij} \left(\overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n}_{ij} \right) \right], \quad c_{ij} \in \{c_i, c_j\}. \quad (1.8)$$

Remarque 2 : l'interpolation du coefficient de diffusion par une moyenne harmonique est un choix naturel pour deux (demi-)mailles en série. D'autres choix sont également possible : par exemple, une moyenne arithmétique ou la valeur max permet d'exporter de la matière depuis un front situé à la limite d'un milieu très peu diffusif (par exemple progression d'un front de dissolution vers une partie très peu poreuse).

Le travail doit être effectué de la même manière pour les cas particuliers où le voisin de M_i est une condition aux limites. Dans ce cas, l'expression du flux dépend directement de la condition.

Flux diffusif imposé : $f_0 = +(D\overrightarrow{\text{grad}}c) \cdot \overrightarrow{n}$ (y compris la conditions aux limites par défaut de gradient nul). Dans ce cas, le flux s'écrit :

$$\phi_{ij} = \|\Gamma_{ij}\| \cdot \left[f_0 - \left(c_i + \frac{\|\overrightarrow{P_i M_{ij}}\|}{D_i} f_0 \right) (\overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n_{ij}}) \right].$$

Flux concentration : $c_0(\text{extérieur}) \overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n_{ij}} = c(\text{intérieur}) \overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n_{ij}} - D \overrightarrow{\text{grad}}c \cdot \overrightarrow{n_{ij}}$ — cette condition aux limites décrit la conservation de la masse qui entre dans le système, entre l'extérieur et l'intérieur, en tenant compte de la dispersion cinématique — voir par exemple [Danckwerts \(1953\)](#); [Schwartz et al. \(1999\)](#) ou [Lagneau \(2000\)](#). Dans ce cas, le flux passant à travers la frontière Γ_{ij} s'obtient très facilement :

$$\phi_{ij} = -\|\Gamma_{ij}\| c_0 (\overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n_{ij}}).$$

Résumé : au total, l'équation de transport discrète s'écrit donc :

$$\mathcal{A}_i \omega_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j \text{ voisins qcq}} \frac{\Gamma_{ij}}{2} \cdot \left[D_{ij} \frac{c_j - c_i}{\|\overrightarrow{P_i M_{ij}}\|} - (c_i + c_j) (\overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n_{ij}}) \right] \quad (1.9)$$

$$+ \sum_{j \text{ voisins flux imp.}} \|\Gamma_{ij}\| \cdot \left[f_0 - \left(c_i + \frac{\|\overrightarrow{P_i M_{ij}}\|}{D_i} f_0 \right) (\overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n_{ij}}) \right] \quad (1.10)$$

$$- \sum_{j \text{ voisins } c_{flux} \text{ imp.}} \|\Gamma_{ij}\| \cdot c_0 (\overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{n_{ij}}) \quad (1.11)$$

Discrétisation temporelle

L'équation de transport, pour l'ensemble des noeuds, peut s'écrire de manière simplifiée :

$$\mathcal{A} \omega \frac{\partial C}{\partial t} = F(C),$$

où $C = (c_i)_{i \in \{0..N\}}$ est le vecteur concentration en chaque noeud.

L'équation peut être discrétisée en temps selon un schéma à un pas :

$$\begin{aligned} \text{explicite : } & \mathcal{A}\omega \frac{C^{t+\delta t} - C^t}{\delta t} = F(C^t) \\ \text{ou implicite : } & \mathcal{A}\omega \frac{C^{t+\delta t} - C^t}{\delta t} = F(C^{t+\delta t}) \end{aligned}$$

En mélangeant les deux approches, avec un pondérateur $\kappa \in [0, 1]$, on obtient une expression semi-implicite. Pour $\kappa = 0.5$, le schéma est centré en temps, c'est le schéma de Crank-Nicholson :

$$\mathcal{A}\omega \frac{C^{t+\delta t} - C^t}{\delta t} = \kappa F(C^{t+\delta t}) + (1 - \kappa)F(C^t),$$

ou encore

$$C^{t+\delta t} - \frac{\kappa \delta t}{\mathcal{A}\omega} F(C^{t+\delta t}) = C^t - \frac{(1 - \kappa) \delta t}{\mathcal{A}\omega} F(C^t) \quad (1.12)$$

En pratique, le centrage en temps peut être différent pour chacun des termes transport de l'équation. Nous avons retenu pour valeurs par défaut dans HYTEC :

- pour la partie diffusive-dispersive de l'équation de transport : un schéma implicite, inconditionnellement stable
- pour la partie advective de l'équation de transport : un schéma de Crank-Nicholson centré ($\kappa = 0.5$) qui constitue une approximation précise à l'ordre 2.

Résolution

L'équation 1.12 constitue un système d'équations linéaires avec autant d'inconnues (c_i pour chaque maille i) que d'équations (une équation par maille i). Il se résout aisément. Dans HYTEC, nous avons choisi une méthode itérative (généralisation de la Méthode de Minimisation du Résidu, GMRES) particulièrement efficace pour les gros systèmes, car elle a l'avantage d'éviter d'inverser la matrice.

Cas particulier, écoulement transitoire

En présence d'un transitoire d'écoulement, l'équation 1.2 ne permet pas de prendre en compte l'emmagasinement de l'eau ce qui entraîne une création de masse. Pour corriger ce comportement, il faut injecter la conservation de la masse d'eau (Éq. 1.15), qui après quelques manipulations amène à une autre formulation de l'équation de transport :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + cq = \text{div} \left(D \overrightarrow{\text{grad}c} \right) - \overrightarrow{U} \cdot \overrightarrow{\text{grad}c}. \quad (1.13)$$

Cette équation peut également être intégrée sur chaque maille, pour obtenir (après intégration par parties du terme convectif) une formulation discrète un peu différente :

$$\iint_{A_i} \left(\omega \frac{\partial c}{\partial t} + c \text{div} \overrightarrow{U} \right) d\Omega = \int_{\partial A_i} \left(D \overrightarrow{\text{grad}c} - c \overrightarrow{U} \right) \cdot \overrightarrow{n} ds, \quad (1.14)$$

Remarque : dans le cas stationnaire (divergence nulle pour la vitesse) et à porosité constante, on retombe exactement sur l'expression 1.4.

La suite de la résolution de l'équation se fait de manière identique.

1.3.3 Module d'écoulement saturé

Ce phénomène rend compte de la circulation de l'eau à l'intérieur de l'espace poral. Sous l'effet d'un moteur (pompe, gradient de pression), l'eau peut se mettre en mouvement. Les inconnues du système sont alors la vitesse de Darcy \vec{U} et la charge $h = z + p/\rho g$.

Pour les mêmes raisons que le module du transport, seul le cas isotrope est traité dans HYTEC.

Équations en régime stationnaire

Les équations pour le milieu saturé sont bien connues (voir par exemple Marsily, 1981). En régime stationnaire, elles s'obtiennent facilement à l'aide de deux équations générales de la mécanique des fluides :

- l'équation de continuité (en régime stationnaire, sans terme source et sous l'hypothèse que la masse volumique de l'eau est uniforme) :

$$\operatorname{div}(\rho \vec{U}) + \frac{\partial \omega \rho}{\partial t} + \rho q = 0. \quad (1.15)$$

- et l'équation de Darcy généralisée (équivalent, en milieux poreux, de l'équation de Stokes Darcy, 1856; Marsily, 1981)

$$\vec{U} = -K \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h),$$

K est la perméabilité du milieu exprimée en m/s (c'est-à-dire *perméabilité des hydrogéologues*, qui intègre la viscosité et la densité de l'eau).

On obtient ainsi une équation décrivant complètement le système, avec la charge et la vitesse de Darcy :

$$\begin{cases} \operatorname{div}(K \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h)) = 0 \\ \vec{U} = -K \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h) \end{cases} \quad (1.16)$$

Équations en régime transitoire

L'équation de l'écoulement transitoire s'obtient, au prix d'un peu plus de sueur, à partir des mêmes équations de la mécanique des fluides (en régime transitoire cette fois) associées à des équations d'état pour la compressibilité de la roche et de l'eau. Cette équation a la forme de l'équation de la chaleur et sa résolution donne la charge en tout instant et en tout point du milieu. Le calcul du champ de vitesse se fait ensuite comme dans le cas stationnaire à l'aide de l'équation de Darcy.

$$\begin{cases} \operatorname{div}(K \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h)) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} + q \\ \vec{U} = -K \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h) \end{cases} \quad (1.17)$$

L'équation fait apparaître le coefficient d'emmagasinement spécifique S_s . Ce coefficient intègre notamment la composante élastique de l'eau et du milieu : c'est lui qui est responsable du stockage de la pression dans les aquifères captifs.

Résolution

Le système d'équations est complété en ajoutant des conditions aux limites aux équations 1.16 ou 1.17 (et des conditions initiales pour le cas transitoire) : conditions classiques de Dirichlet (charge imposée) ou de Neumann (vitesse de Darcy imposée).

La résolution est effectuée sur la variable h , la charge, sur chaque élément. La discrétisation est similaire à celle mise en oeuvre pour le module de transport. Elle aboutit à un système d'équations linéaires, qui se résout également par une méthode itérative.

Le champ de vitesse est calculé *a posteriori*. En pratique, l'équation de Darcy ne permet de calculer la vitesse qu'à l'interface entre deux mailles (et même seulement la composante normale de la vitesse à l'interface). Ceci n'est pas gênant, puisque c'est justement de cette composante normale dont nous avons besoin pour le module de transport. La vitesse au centre des mailles est estimée par la moyenne des vitesses normales, corrigées de la divergence.

1.3.4 Module d'écoulement non-saturé

Les écoulements en zone non-saturée diffèrent fortement des écoulements en zone saturée. Dans ce cas, les augmentations de pression (charge) ne sont plus emmagasinées par la compressibilité de l'eau et de la roche mais par le remplacement de l'air contenu dans la porosité par de l'eau, et au final par une élévation de la surface libre de la nappe et des remontées capillaires. Le problème a alors deux inconnues : la charge et la teneur en eau du milieu. Cette nouvelle inconnue introduit de très fortes non-linéarités qui compliquent la résolution du problème.

Équation du système

La teneur en eau est définie comme la fraction (volumique) de milieu poreux contenant de l'eau :

$$\theta = \frac{\text{volume d'eau}}{\text{volume de roche}}.$$

En théorie, θ est donc comprise entre 0 et la porosité. En pratique, elle est limitée par la teneur en eau résiduelle ou irréductible θ_r : il s'agit de la quantité d'eau retenue dans les pores après une désaturation *gravitaire* (c'est à dire en dehors d'effet de séchage, d'évaporation, ...). On peut également définir une teneur en eau maximale, à saturation, θ_s , pouvant être inférieure à la porosité totale (présence de bulles d'air résiduelles).

Les équations de l'écoulement en zone non-saturée s'obtiennent d'une manière similaire à celles en milieu saturé. L'équation de Darcy en généralisée en zone saturée comporte une dépendance de la perméabilité à la teneur en eau. Elle s'écrit :

$$\vec{U} = -K(\theta)\overrightarrow{\text{grad}h}.$$

L'équation de continuité (pour un fluide incompressible)

$$\operatorname{div}(\vec{U}) + \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$$

permet alors d'obtenir l'équation de l'écoulement transitoire en zone non-saturée :

$$\operatorname{div}\left(K(\theta) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h)\right) = \frac{\partial \theta}{\partial t}. \quad (1.18)$$

Schéma de résolution

Dans les milieux non-saturés, la charge n'est en pratique pas la bonne variable. On lui préfère la pression, qui a l'avantage d'être partout positive si le milieu est saturé et négative lorsque le milieu est non-saturé. En outre, séparer les effets pression et gravité mène à une écriture plus propre des équations. Nous avons donc choisi de résoudre les écoulements non-saturés en utilisant la formulation en pression (en mètres d'eau) :

$$\hat{h} = h - z$$

L'équation 1.18 est mixte : elle fait intervenir à la fois la charge et la saturation. Il est possible d'éliminer une de ces deux inconnues en utilisant des lois de passage, qui reposent sur des relations empiriques entre saturation, pression capillaire, et perméabilité : $\theta = f(h)$ (la relation charge/saturation), $C(\hat{h}) = d\theta/d\hat{h}$ (la capacité d'humectation [1/L]). On obtient ainsi trois formulations :

1. formulation mixte	$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \operatorname{div}\left(K(\hat{h}) \overrightarrow{\operatorname{grad}}\hat{h}\right) + \frac{\partial K}{\partial z}$
2. formulation en charge	$C(\hat{h}) \frac{\partial \hat{h}}{\partial t} = \operatorname{div}\left(K(\hat{h}) \overrightarrow{\operatorname{grad}}\hat{h}\right) + \frac{\partial K}{\partial z}$
3. formulation en teneur en eau	$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{K(\theta)}{C(\theta)} \overrightarrow{\operatorname{grad}}\theta\right)$

Pour les avantages et inconvénients de chacune de ces formulations, on pourra se reporter à [Pan and Wierenga \(1995\)](#). Pour mémoire, on retiendra que la formulation en teneur en eau pose des problèmes de continuité (la fonction θ n'est pas continue à la différence de \hat{h}), mais qu'elle est bien adaptée aux problèmes d'infiltration dans un sol très sec ; la formulation en pression (la plus utilisée) peut générer des pas de temps très petits pour des milieux très désaturés. Les problèmes de bilan de masse pour la formulation en pression ont été réglés par l'approche de [Celia et al. \(1990\)](#) développée ci-après.

Nous avons choisi de résoudre les écoulements non-saturés en utilisant la formulation en pression :

$$C(\hat{h}) \frac{\partial \hat{h}}{\partial t} = \operatorname{div}\left(K(\hat{h}) \overrightarrow{\operatorname{grad}}\hat{h}\right) + \frac{\partial K}{\partial z}. \quad (1.19)$$

La résolution de cette équation devient possible avec l'utilisation de lois pression, teneur en eau, perméabilité. Les plus utilisées sont codées dans HYTEC : lois de van Genuchten (van Genuchten, 1980), Brooks and Corey (Brooks and Corey, 1964), Haverkamp (Haverkamp et al., 1977) – ainsi qu'une loi exponentielle peu utile pour les milieux réels mais pratique pour tester les méthodes de résolution (Srivastava and Jim Yeh, 1991).

En raison de la forte non-linéarité du problème, la plupart des algorithmes disponibles reposent sur des procédures de linéarisation et itérations (algorithmes de Newton ou Picard). Cependant, Celia et al. (1990) ont montré que la linéarisation du terme $C(\hat{h})$ menait à des erreurs de bilan de masse. Cependant, en développant ce terme à un ordre supérieur, les algorithmes itératifs deviennent conservatifs : c'est la *méthode de Picard modifiée* ci-dessous. À partir de la formulation mixte, on peut écrire une itération de Picard sous la forme :

$$\frac{\theta^{n+1,m+1} - \theta^n}{\Delta t} = \operatorname{div} \left(K^{n+1,m} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \hat{H}^{n+1,m+1} \right) + \frac{\partial K^{n+1,m}}{\partial z}, \quad (1.20)$$

où X^n représente la valeur de l'approximation X de x à l'instant n , $X^{n+1,m}$ sa valeur à l'instant $n+1$ et à l'itération m .

Le développement de θ en série de Taylor à l'ordre 2 donne alors

$$\begin{aligned} \theta^{n+1,m+1} &= \theta^{n+1,m} + \left. \frac{d\theta}{d\hat{h}} \right|^{n+1,m} \times (\hat{H}^{n+1,m+1} - \hat{H}^{n+1,m}) + \mathcal{O}(\delta^2) \\ &= \theta^{n+1,m} + C^{n+1,m} \times \delta^{n+1,m} + \mathcal{O}(\delta^2). \end{aligned}$$

où $\delta^{n+1,m} = \hat{H}^{n+1,m+1} - \hat{H}^{n+1,m}$.

En substituant dans l'équation 1.20, et en faisant apparaître $\delta^{n+1,m}$ dans le terme diffusif, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{C^{n+1,m}}{\Delta t} \delta^{n+1,m} - \operatorname{div} \left(K^{n+1,m} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \delta^{n+1,m} \right) = \\ \operatorname{div} \left(K^{n+1,m} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \hat{H}^{n+1,m} \right) + \frac{\partial K^{n+1,m}}{\partial z} - \frac{\theta^{n+1,m} - \theta^n}{\Delta t}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

On retrouve la formulation en charge (pression). La seule inconnue à l'itération $m+1$ est $\delta^{n+1,m}$.

Le schéma de résolution consiste donc à calculer itérativement $\delta^{n+1,m}$ à l'intérieur de chaque pas de temps. On en déduit la pression $\hat{H}^{n+1,m+1}$ puis la saturation $\theta^{n+1,m}$ qui permettent de passer à l'itération suivante, jusqu'à convergence : $\lim_{m \rightarrow \infty} \delta^{n+1,m} = 0$.

Une fois la pression \hat{h} connue, toutes les autres variables deviennent accessibles :

$$\begin{cases} h &= \hat{h} + z \\ \theta &= \theta(\hat{h}) \\ \vec{U} &= -K(\hat{h}) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h) \end{cases}$$

Conditions aux limites

À ces équations s'ajoutent des conditions aux limites classiques (charge imposée, vitesse imposée) ainsi que des conditions mixtes.

Le suintement est une condition qui se produit lorsqu'un milieu poreux est au contact d'une cavité (tunnel, alvéole, ...). Dans ce cas, l'absence de forces capillaires côté cavité bloque l'écoulement de l'eau à travers l'interface tant que le milieu poreux n'est pas saturé; en outre, si le milieu poreux est saturé, le contact entre les deux côtés de l'interface s'établit, et l'absence de forces capillaires côté tunnel implique une pression de l'eau nulle (Ghezzehei et al., 2004).

Cette condition se traduit mathématiquement par une condition aux limites conditionnelle :

$$\begin{cases} \text{si } \hat{h} < 0 & \vec{U} \cdot \vec{n} = 0 \\ \text{sinon} & \hat{h} = 0 \end{cases}$$

Le ruissellement est une condition qui étend la condition de vitesse imposée : elle stipule que la vitesse à la limite est imposée par l'utilisateur *dans la limite de ce que le milieu peut absorber*. Cette condition permet de représenter l'infiltration d'une eau de pluie :

- lorsque la pluie est légère l'eau s'infiltré dans le sol,
- lorsque l'intensité de la pluie augmente, une partie de l'eau ruisselle à la surface et ne participe pas à l'infiltration.

La quantité d'eau pouvant effectivement s'infiltrer dépend de la perméabilité à saturation K du sol, de son état de saturation θ et donc de la perméabilité locale $K(\theta)$, ...

Cette condition se traduit également par une fonction conditionnelle :

$$\begin{cases} \text{si } \hat{h} < 0 & \vec{U} \cdot \vec{n} = \vec{U}_0 \cdot \vec{n} \\ \text{sinon} & \hat{h} = 0 \end{cases}$$

Si la vitesse à la limite est trop forte, le code impose une pression nulle, ce qui revient à sélectionner la vitesse limite pour laquelle la pression nulle (c'est à dire la saturation) est atteinte.

Résolution

Le système linéarisé Éq. 1.21 est très proche des autres types d'équations résolues jusqu'à présent. La discrétisation spatiale se fait de manière identique à celle développée pour le transport 1.3.2. Le système linéaire obtenu est résolu par une méthode itérative pour chaque itération de Picard jusqu'à la convergence.

Le traitement de ce système linéaire est cependant plus lourd que pour le cas des milieux saturés. Pour améliorer le comportement du code plusieurs particularités sont utilisées.

Utilisation d'un sous pas de temps : la résolution explicite du problème impose que le pas de temps respecte un critère de Courant, basé sur la raideur locale de la per-

méabilité relative (équivalent de la vitesse pour le critère de Courant de transport) :

$$dt < \frac{dx}{\left. \frac{\partial K(\hat{h})}{\partial \hat{h}} \right|_{\hat{h}_{ij}}}$$

Pour éviter de multiplier les pas de temps pour la boucle chimie-transport, le module non-saturé utilise si nécessaire un sous-pas de temps.

Passage en stationnaire après relaxation : après chaque pas de temps, le code teste si le système a atteint un état stationnaire (très faible évolution entre deux pas de temps). Si c'est le cas, le code bascule en mode stationnaire et fait l'économie de la résolution du problème d'écoulement jusqu'à ce qu'un événement vienne perturber l'équilibre (par exemple modification de conditions aux limites ou de termes sources locaux).

Dans le cas où des conditions de suintement ou d'infiltration ont été fixées, Le code commence par résoudre l'équation de l'écoulement non-saturé en supposant que la saturation n'est pas atteinte (condition imperméable ou de vitesse imposée). Puis le code teste chaque maille au contact avec une limite mixte. Dans le cas où la saturation est atteinte ($\hat{h} > 0$) en au moins un point, le calcul est refait en utilisant des conditions de pression nulle là où c'est nécessaire, puis accepte le résultat et passe au pas de temps suivant.

il n'est pas possible d'optimiser ce calcul en deux temps en regardant l'historique du calcul pour choisir une pression nulle pour la première itération là où elle avait été atteinte au pas de temps précédent. En effet, imposer une charge nulle empêche le modèle de désaturer le milieu et de retourner à un état non-saturé dans ces mailles ; la seconde itération empêcherait la désaturation du système et ne permettrait donc jamais le basculement de la condition aux limites.

Il n'est pas effectué de retour troisième itération au cas où les changements locaux de conditions aux limites aient suffisamment modifié l'écoulement pour faire basculer des conditions mixtes sur de nouveaux points. Dans la plupart des cas, l'évolution de la pression devrait être suffisamment lisse pour éviter que ce genre de situation ne se produise. Au pire, ces points seraient récupérés au pas de temps suivant ce qui impliquerait un dépassement limité (à un pas de temps) de la condition de basculement.

1.3.5 Module thermique

Un module thermique simple a également été développé dans HYTEC. Il repose sur une équation diffusive/advective de la chaleur dans un milieu poreux, sans prise en compte de changements d'état ni différenciation entre les phases fluide et solide. L'équation s'écrit avec l'inconnue température :

$$\text{div} \left(D_{\text{th}} \overrightarrow{\text{grad}} T - T \overrightarrow{U} \right) = \omega_{\text{th}} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.22)$$

où

- D_{th} est le coefficient de diffusion thermique du système ;
- ω_{th} est un équivalent de la porosité pour le transport de masse.

Sa résolution n'est pas détaillée ici : elle est très proche de celle du problème de transport 1.3.2.

Une particularité des équations de la thermique est leur couplage avec l'écoulement. En effet, la perméabilité dépend de la température (notamment *via* la viscosité de l'eau). Ainsi, les équations de l'écoulement (inconnues en rouge) et de la thermique (inconnues en bleues) sont-elles liées, transformant le système en système non-linéaire :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \left(K(T) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h) \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} + q \\ -K(T) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h) = \overrightarrow{U} \\ \operatorname{div} \left(D_{\text{th}} \overrightarrow{\operatorname{grad}}(T) - T \overrightarrow{U} \right) = \omega_{\text{th}} \frac{\partial T}{\partial t} \end{cases} \quad (1.23)$$

Cependant, l'ambition d'HYTEC est de fournir des outils suffisants pour étudier le couplage transport-chimie. Le module thermique est un plus appréciable, qui permet de tester des situations utiles dans lesquelles des gradients de température peuvent impacter fortement le couplage chimie-transport (par exemple dans le voisinage d'un jeune colis de déchets radioactifs). Aussi, avons-nous opté pour un schéma de résolution sans doute pas optimal mais suffisamment efficace du système 1.23. Le système est résolu séquentiellement, avec optionnellement la possibilité de raffiner le couplage itérativement (cf. schéma 1.7).

1.4 Couplage

Le couplage entre les différents modules d'HYTEC est séquentiel, tel qu'expliqué en 1.1 pour le couplage chimie transport — la procédure est décrite en détail dans [van der Lee et al. \(2003\)](#). Cette organisation séquentielle est prolongée pour les autres modules du code, avec ou sans itération suivant les cas de figure : Fig. 1.7.

Les modules ne sont bien sûr pas tous traversés pour chaque calcul. En pratique, seuls les modules transport et chimie sont activés par défaut. En fonction des choix de l'utilisateur, les modules spécifiques additionnels sont branchés : utilisation d'un module d'écoulement, couplage séquentiel ou itératif écoulement/thermique, rétroaction de la chimie sur l'écoulement et le transport (2.1).

Enfin, HYTEC propose une gestion automatique du pas de temps (qui dépend du nombre d'itérations de couplage entre transport et chimie, c'est à dire de la raideur du couplage) y compris un module de reprise (retour à des temps précédents et baisse forte du pas de temps dans les cas de convergence les plus difficiles). Un sous pas de temps est prévu au sein des modules d'écoulement non-saturés et biphasiques (2.3) qui permet d'économiser du temps de calcul chimie lorsque la raideur de l'écoulement est limitante.

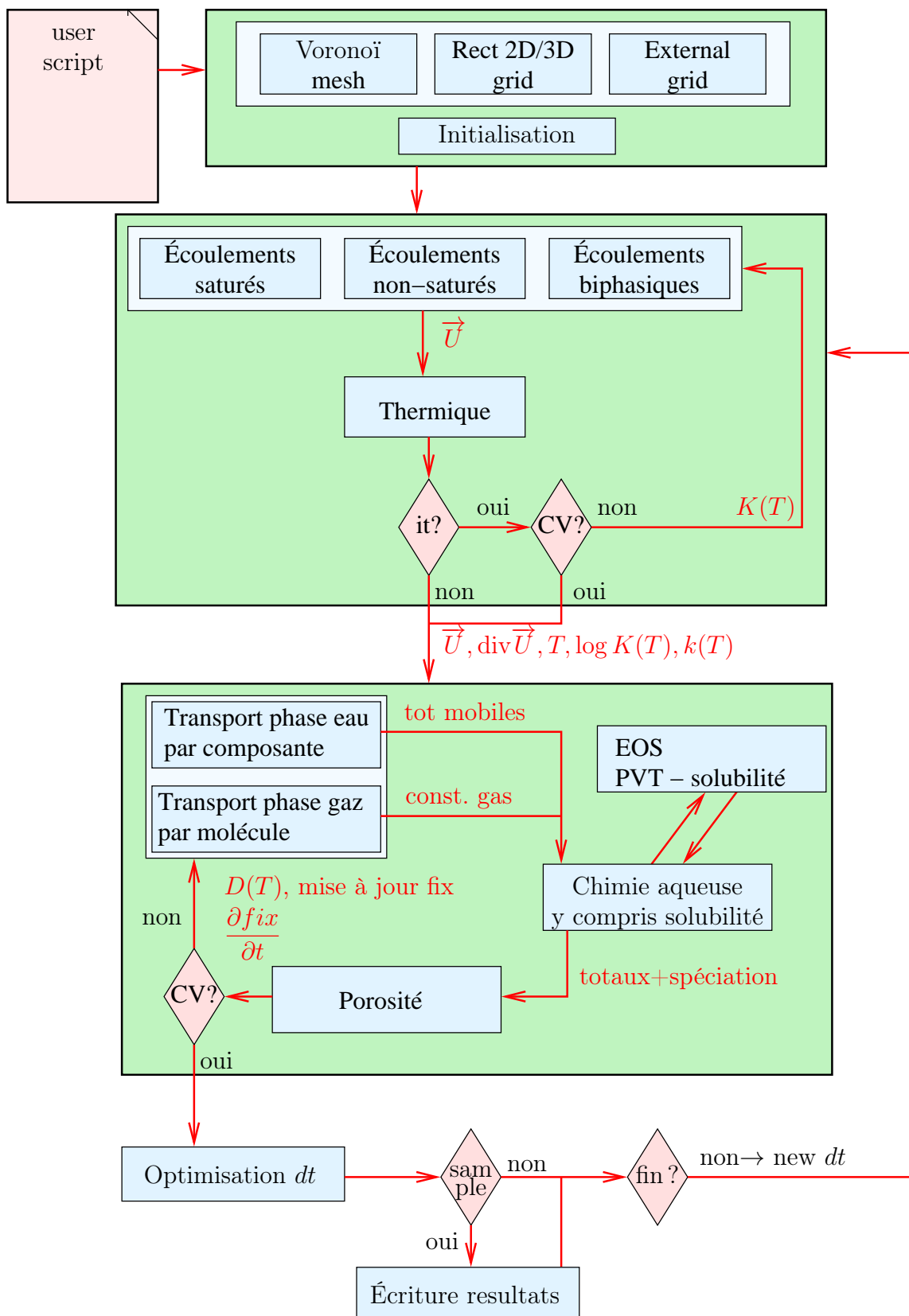


FIGURE 1.7 – Schéma complet de couplage du code de transport réactif HYTEC.

Chapitre 2

Développements spécifiques

Ce chapitre s'appuie particulièrement sur:

- [Lagneau \(2000\)](#)
- [Lagneau and van der Lee \(2010b\)](#)

Le chapitre précédent s'est attaché au coeur du fonctionnement du code HYTEC, plus particulièrement vu du côté hydrodynamique. Dans ce chapitre, je reviens sur un certain nombre de développements spécifiques effectués au cours de ces dernières années : la rétroaction de la chimie sur le transport (l'objet de ma thèse, [2.1](#)), le transport dans les milieux à double porosité avec une extension originale hors du champ strict des géosciences ([2.2](#)), et enfin un développement très récent, encore en cours, les écoulements biphasiques (eau-gaz) et les couplages associés ([2.3](#))

2.1 Porosité variable

Mes travaux sur la rétroaction de la chimie sur le transport ont commencé au cours de ma thèse de doctorat ([Lagneau, 2000](#)) : il s'agit de comprendre, quantifier et simuler comment des dissolutions/précipitations minérales peuvent modifier les propriétés hydrodynamiques du milieu. De manière intuitive, une dissolution minérale augmente la porosité, et devrait ainsi augmenter la perméabilité. Dans les cas plus complexes avec dissolutions et précipitations multiples, il est toujours possible de s'appuyer sur le bilan de masse des minéraux pour le transformer en bilan volumique en utilisant les volumes molaires V_m (relativement bien connus) des différents minéraux. Ce bilan donne ainsi accès à l'évolution de la porosité ω en chaque maille du système :

$$\omega = 1 - \sum_{j \text{ minéraux}} V_{mj} \omega C_j \quad (2.1)$$

Au moment où je débutais ma thèse, quelques auteurs avaient essayé d'inclure, en explicite, l'impact de la chimie sur la porosité dans des calculs de transport réactif ([Savage and](#)

Rochelle, 1993; Brener, 1998). En pratique, ces essais étaient sérieusement limités par plusieurs difficultés.

2.1.1 Difficultés de description précise du problème et d'algorithme de résolution

Les deux premières ont trait uniquement à la bonne analyse du problème. Ainsi, dans la plupart des codes de spéciation géochimique, les concentrations minérales sont exprimées en moles par litre de solution (ou par masse de solvant) : cette convention est naturelle pour des calculs d'équilibre entre l'eau et les solides.

$$C[\text{mol/L roche}] = \omega c[\text{mol/L eau}]$$

Une conséquence de cette convention est que les variations de porosité ont un impact sur les concentrations minérales, y compris pour les minéraux inertes. Par exemple, Bateman et al. (1999) effectuent des calculs couplés pour la dégradation de ciment, puis recalculent explicitement la variation de porosité : puisque cet effet n'est pas pris correctement en compte, le recalcul des porosité mène à des valeurs de l'ordre de -200%.

Deuxième difficulté, nous avons démontré dans Lagneau and van der Lee (2010a) que cette forte rétroaction de la variation de porosité sur les concentrations minérales elles-mêmes rendait nécessaire un couplage implicite, ou séquentiel itératif, dans ce calcul. Ainsi, résoudre la boucle itérative transport chimie jusqu'à convergence, puis à la fin du pas de temps seulement mettre à jour les porosités et les concentrations minérales mène à une solution erronée.

2.1.2 Algorithme développé dans HYTEC

Ces deux constats nous ont guidés pour construire notre algorithme de couplage dans HYTEC. L'algorithme détaillé est décrit de manière précise dans Lagneau and van der Lee (2010a) donné en annexe B.1. Les réactions sont couplées suivant un algorithme de point fixe, suivant un processus séquentiel itératif :

1. le transport est résolu pour toutes les composantes de base ;
2. la spéciation chimique est calculée sur chaque maille, en tenant compte de l'apport de matière fournie par le transport ; la spéciation permet entre autres de calculer le bilan volumique ;
3. la porosité et les volumes minéraux (en mol/L de solution) sont remis à jour ;
4. la convergence est testée sur la variation d'éléments fixés (minéraux et sites de surface) entre le pas de temps précédent et le pas de temps courant ;
5. si la convergence n'est pas atteinte, la boucle de couplage reprend l'étape de transport, avec un coefficient de diffusion modifié suivant l'impact de la porosité ; ; sinon, le calcul passe au pas de temps suivant.

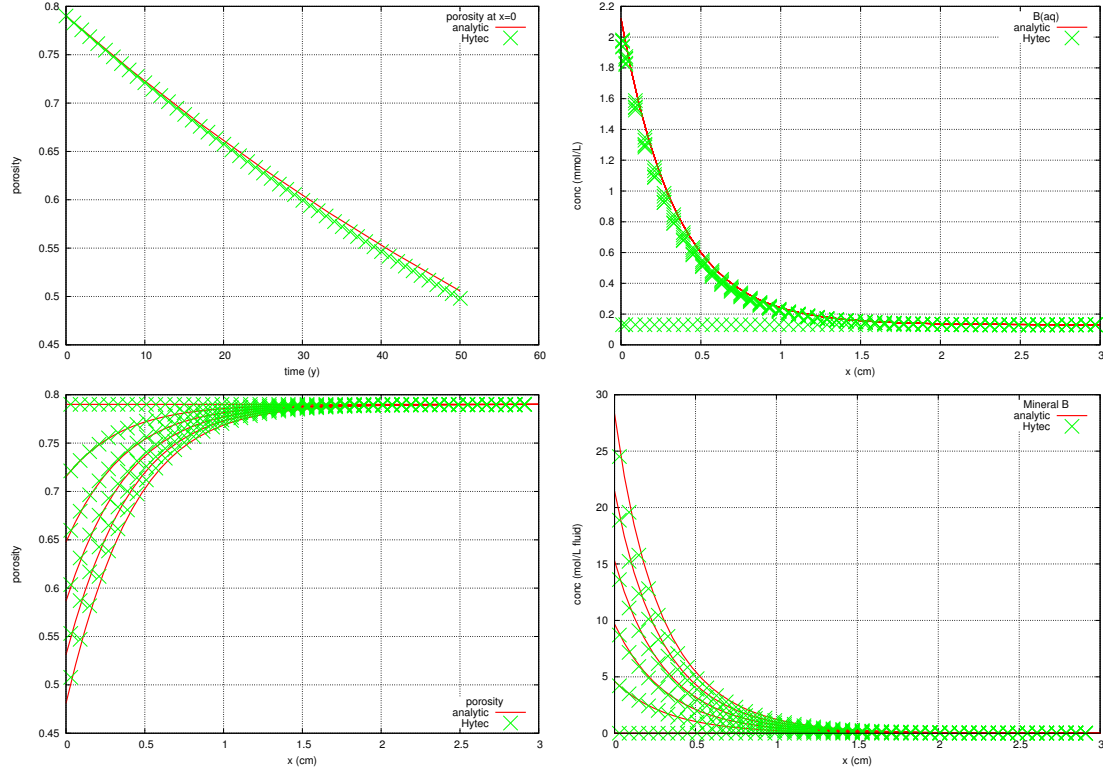


FIGURE 2.1 – Comparaison de la résolution HYTEC avec une solution analytique développée pour tester le couplage transport diffusif et précipitation en tenant compte de la rétroaction de la chimie sur le transport.

Un raffinement est apporté pour accélérer la convergence du calcul. L'estimateur initial de l'algorithme de point fixe pour les totaux immobiles est calculé en fonction de l'historique de l'évolution des espèces immobiles. La porosité et le total immobile pour l'itération 0 au temps t_{k+1} sont ainsi estimés en considérant leur taux de variation constant entre les pas de temps $[t_{k-1}; t]$ et jusqu'au nouveau pas de temps $[t; t_{k+1}]$. En tenant compte de la variation du pas de temps, cela conduit aux relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega^{t_{k+1},0} - \omega^{t_k} = \frac{t_{k+1} - t_k}{t_k - t_{k-1}} (\omega^{t_k} - \omega^{t_{k-1}}) \\ \omega^{t_{k+1},0} \bar{c}^{t_{k+1},0} - \omega^{t_k} \bar{c}^{t_k} = \frac{t_{k+1} - t_k}{t_k - t_{k-1}} (\omega^{t_k} \bar{c}^{t_k} - \omega^{t_{k-1}} \bar{c}^{t_{k-1}}) \end{array} \right.$$

La robustesse et la précision de cet algorithme ont été testées sur des solutions analytiques partielles développées dans la même référence : on peut vérifier le bon comportement de la solution HYTEC face à la référence analytique Fig. 2.1. Elle montre l'évolution de la porosité due à la précipitation d'un minéral de composition simple (constitué d'un élément : $A \rightleftharpoons A(aq)$) sous contrôle cinétique. Cette solution analytique a ensuite été reprise et prolongée Hayek et al. (2011) : leur solution est valable sans limite de temps, mais au prix de conditions initiales et aux limites très contraignantes.

Le module a été appliqué par de nombreux utilisateurs HYTEC, sur des domaines différents, notamment dans le domaine des stockages, déchets radioactifs ([Trotignon et al., 2005](#); [Cochepin et al., 2008](#)), ou de CO₂ ([Jacquemet et al., 2012](#)), pour lesquels l'intégrité de la barrière joue un rôle fondamental.

2.1.3 Difficultés du modèle physique

Les deux problèmes précédents ont trouvé des solutions dans une analyse minutieuse et une résolution précise du problème, telles que détaillée ci-dessus. Reste une autre difficulté, aujourd'hui encore sans solution satisfaisante. Nous l'avons écrit en introduction : intuitivement, des dissolutions/précipitations minérales peuvent avoir un impact sur les propriétés hydrodynamiques du milieu, au premier rang desquelles la perméabilité et la diffusion. Ces propriétés dépendent directement de la porosité moyenne, mais aussi et surtout de la structure de la porosité. Malheureusement, les modèles de spéciation géochimique calculent l'évolution des concentrations minérales *moyennes sur un Volume Élémentaire Représentatif* – ils ne peuvent donc donner accès qu'à la variation de porosité *moyenne sur le même VER*.

Intuitivement, un milieu plus poreux a une perméabilité plus grande, mais ce n'est pas toujours le cas (voir des contre-exemples Figure 2.2). Ainsi, une faible connectivité des pores, ou une très faible taille des pores, voire de une faible taille d'entrée de pore, peuvent être responsables de perméabilités très faibles même pour des milieux à forte porosité. Il est donc essentiel d'ajouter une information sur la structure des pores à l'information porosité moyenne si on veut donner une représentation efficace de la rétroaction de la chimie sur le transport.

L'approche la plus classique consiste à utiliser des lois empiriques :

1. loi de Kozeny-Carman pour la relation porosité-perméabilité, ici sous une forme simplifiée et renormalisée à l'état initial :

$$K\omega = K_0 \frac{\omega^3/(1-\omega)^2}{\omega_0^3/(1-\omega_0)^2}$$

2. loi d'Archie ([Archie, 1942](#)) modifiée pour la relation porosité-coefficient de diffusion, ici sous une forme modifiée par [Lagneau \(2000\)](#) pour tenir compte d'une porosité seuil ω_s , là encore renormalisée par rapport à l'état initial :

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0) \left(\frac{\omega - \omega_s}{\omega_0 - \omega_s} \right)^\alpha$$

D'autres lois sont proposées dans la littérature. Toutes ces lois empiriques ont cependant plusieurs inconvénients :

- si elles sont obtenues sur des échantillons très nombreux, les points sur lesquels la régression qui a mené à l'élaboration de la loi sont fatalement très dispersés, ce qui limite la précision de la loi ;

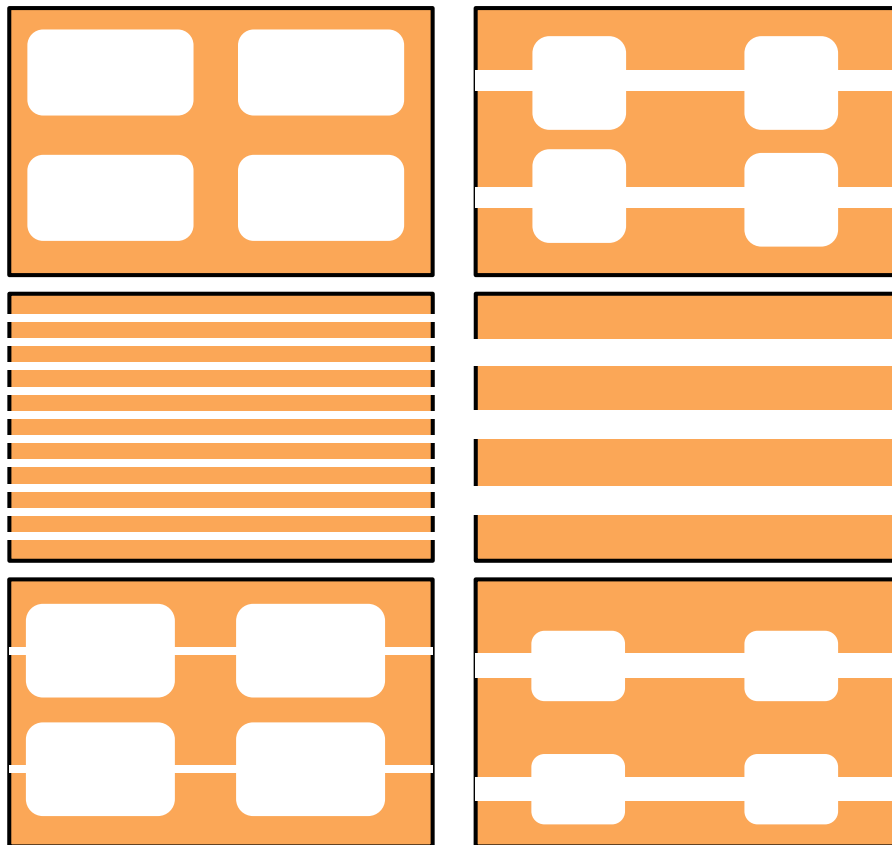


FIGURE 2.2 – Contre-exemples de la relation croissante intuitive entre porosité et perméabilité : des milieux (fictifs) à forte porosité avec des perméabilités très faibles (voire nulles) à gauche, des milieux semblables avec porosité plus faible mais meilleure perméabilité.

– inversement, si ces points sont peu nombreux, le domaine d’applicabilité de la loi est très restreint.

Par ailleurs, ces relations sont généralement obtenues par la mesure des paramètres sur des échantillons représentant un échantillonnage spatial ; en ce sens, ils n’ont pas de raison intrinsèques d’être représentatifs d’une évolution temporelle sous l’effet d’un processus particulier.

La question n’est toujours pas résolue aujourd’hui. Les recherches se poursuivent actuellement dans deux voies. La première est en fait une extension des relations empiriques déjà évoquées. Certains auteurs remarquent en effet que la porosité n’est pas le meilleur indicateur de l’évolution des propriétés hydrodynamiques des milieux poreux. En fonction des processus chimiques en jeu, la concentration de certains minéraux peut jouer au-delà de son seul volume molaire : par exemple, l’illitisation a un impact très fort sur la perméabilité (par exemple [Wilson and Stanton, 1994](#)), de même la diffusion dans les ciment est plus fortement contrôlée par la minéralogie que par la porosité totale (notamment dans les nanopores). Il est donc suggéré de complexifier ces lois empiriques pour les faire dépendre de nombreux paramètres supplémentaires. Cette approche a l’avantage qu’elle est aisée à coder dans HYTEC ; par contre, la mise au point en amont de ces relations nécessite un important travail de compilation ou d’analyse au laboratoire.

Une approche alternative consiste à essayer de calculer l’impact de ces précipitations minérales directement sur la *structure* de la porosité. Il convient pour cela de calculer localement la chimie (à une échelle bien inférieure à la taille des pores), et donc à la coupler avec un transport à la même échelle, ce qui nécessite de résoudre les équations d’écoulement de Stokes. Cette approche a fait beaucoup de progrès depuis les travaux précurseurs (par exemple [Adler and Thovert, 1998](#)). Des calculs couplés ont pu être réalisés ces dernières années : par exemple [Kang et al. \(2005\)](#); [Flukiger and Bernard \(2009\)](#). Cependant, ces calculs restent très limités quant à la complexité de la chimie et à la taille du domaine accessibles (quelques dizaines de pores de côté). En outre, une fois ces problèmes résolus, leur application à une échelle plus proche des problèmes d’ingénierie (c’est à dire finalement à l’échelle du VER) poseront des problèmes de changement d’échelle qui ouvrent sur un champ complet de la recherche actuelle ([Lichtner and Kang, 2007](#)).

2.2 Transport avec double porosité

2.2.1 Position du problème

Dans certains cas, il peut être avantageux de décrire le milieu poreux comme une juxtaposition de deux espaces poraux de caractéristiques différentes, sans pour autant chercher à discrétiser chaque milieu séparément : on parlera alors de “double porosité”. Un cas particulier intéressant est celui dans lequel

– un premier volume poral fortement connecté et de perméabilité élevée peut avoir une contribution au transport liée aux termes advectifs et diffusif/dispersif de l’équation de transport ;

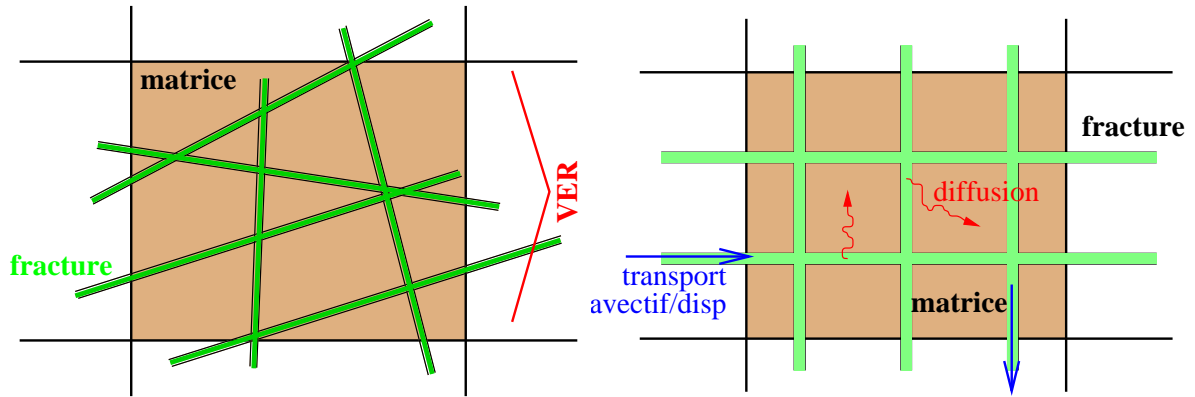


FIGURE 2.3 – Représentation modèle d'un milieu à double porosité : seul le milieu "fracture" permet les écoulements fluides ; le transport est advectif/dispersif dans le milieu "fracture", uniquement diffusif dans le milieu "matrice".

- le second volume poral a une très faible perméabilité et une contribution au transport limitée au seul terme diffusif.

Une application directe de ce cas est la simulation d'un roche de faiblement perméable ; dans le cas où cette roche est fortement fracturée, avec une distance inter-fracture largement inférieure aux dimensions du volume élémentaire représentatif, il est très avantageux de séparer l'espace poral constitué par les fractures et celui de la matrice des blocs.

Lorsque la matrice poreuse est suffisamment peu perméable pour qu'on puisse considérer que l'écoulement y est nul (Fig. 2.3 à gauche), les équations se simplifient agréablement. La méthode consiste à dédoubler le maillage (Fig. 2.4) :

- un maillage principal, représentant la partie "fracture" sur lequel l'écoulement est résolu normalement
- chaque maille est ensuite dédoublée pour représenter le milieu "matrice" : pour la chimie, ces mailles sont normales ; le transport y est effectué uniquement via un terme de couplage diffusif avec la maille fracture correspondante.

2.2.2 Équations et résolution

L'approche consiste à discrétiser l'équation de transport diffusif entre le milieu fracture et le milieu matrice (considéré comme une maille, Fig 2.4 à droite), puis à l'intégrer analytiquement sur cet intervalle. Ce terme peut alors être substitué dans les équations habituelles de transport 1.1 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \omega^f c^f}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\underline{\underline{\mathbf{D}_e^f}} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad} c^f} - c^f \overrightarrow{U^f} \right) + \frac{8D_e^m}{L^2} (c^f - c^m) & (\text{fractures}) \\ \frac{\partial \omega^m c^m}{\partial t} = & -\frac{8D_e^m}{L^2} (c^f - c^m) & (\text{matrice}) \end{cases}$$

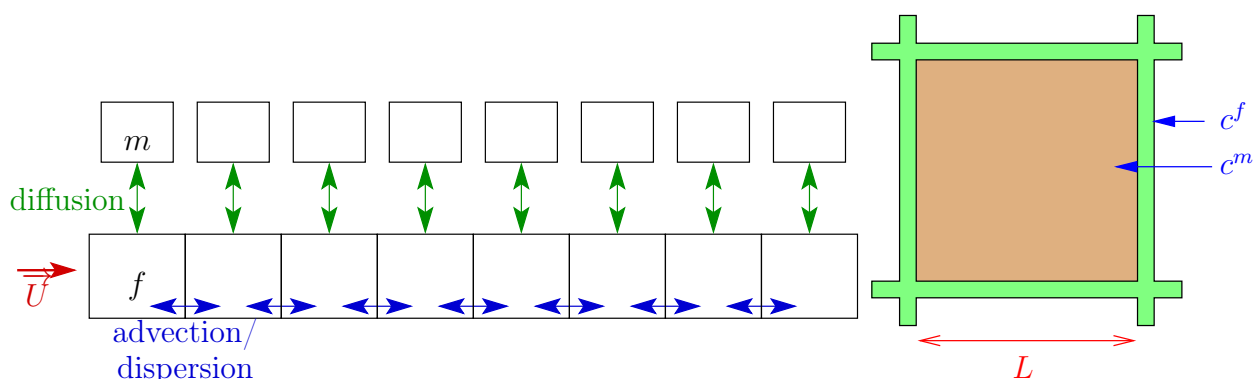


FIGURE 2.4 – Schéma de discrétisation et traitement du transport pour l'option double porosité. Représentation schématisée des transferts entre fracture et matrice.

Le terme $8/L^2$ dans les équations reflète la géométrie de référence pour le système matrice-fracture (ici des blocs carrés). D'autres géométries (plans allongés, billes, ...) mèneraient à des expressions différentes. Cependant, puisque L n'apparaît que dans ce terme de couplage, on peut en pratique utiliser $8/L^2$ de manière détournée ou comme un paramètre de calage pour des cas appliqués.

La chimie ne pose ensuite aucun problème : elle est résolue indépendamment dans chaque compartiment (matrice et fracture).

2.2.3 Prolongements

L'option double porosité a pu être utilisée dans un certain nombre d'études au laboratoire et par des partenaires du Pôle Géochimie Transport.

Par ailleurs, cette option a été utilisée à titre expérimental en dehors du champ des géosciences : les colonnes échangeuses d'ions utilisées pour l'ultra-épuration des circuits de refroidissement des centrales nucléaires. En première analyse en effet, ces colonnes sont en pratique des milieux poreux (assemblages de billes de résines de taille millimétrique), dans lesquelles un écoulement darcéen et des phénomènes de transport (advectif/dispersif) et de chimie (échange d'ions) prennent place, ce qui permet de reproduire de manière acceptable les courbes de percée expérimentales.

En seconde analyse, l'hypothèse d'homogénéisation complète de la chimie dans le VER est trop limitante. En effet, les conditions d'écoulement sont radicalement différentes dans l'eau libre entre les billes de résine (forte advection), au sein des résines (diffusion) et même au sein de la couche limite d'eau liée à l'interface entre l'eau libre et la surface de la résine. La fixation des éléments de l'eau libre vers la résine dépend ainsi du transfert à travers cette couche d'eau liée, puis du transport dans la porosité de la résine et enfin de la cinétique de réaction d'échange d'ions. Il a été démontré que dans notre cas d'application (forte capacité d'échange des résines et faibles concentrations), l'étape limitante est le transfert

diffusif à travers cette couche limite (Helfferich, 1995; Chowdiah and Foutch, 2003). En tordant le domaine d'application de l'option double porosité, et en jouant sur le paramètre géométrique $8/L^2$ d'HYTEC, il a été ainsi possible de représenter de manière plus précise les phénomènes d'échange dans la colonne, et en particulier la cinétique de transport dans cette couche interface (Ung, 2009; Mabrouk, 2012). Cette description rejoint en pratique les descriptions plus classiques en génie des procédés : le paramètre $8D_e/L^2$ a la structure d'un coefficient de transfert de masse.

Ces résultats préliminaires ont été jugés suffisamment satisfaisants pour qu'un code spécifique soit dérivé de l'approche HYTEC, dans le but d'optimiser la simulation de ces systèmes. Le projet est maintenant porté par Caroline de Dieuleveult, qui a étendu cette approche double porosité, en y incluant les mécanismes de diffusion différentielle par espèce (effet non-négligeable dans ce contexte) y compris les forces électrostatiques qui en découlent (de Dieuleveult et al., prep).

2.3 Développement du module biphasique

L'évolution des domaines d'application des utilisateurs d'HYTEC au laboratoire et chez les partenaires du Pôle Géochimie Transport a fait émerger l'utilité d'un module permettant de traiter efficacement des gaz dans HYTEC. Il était important pour cela d'être capable de traiter plusieurs problèmes :

- représentation de l'interface entre gaz et solution : bilan de masse de gaz en milieu fini, solubilité du gaz dans l'eau (et de l'eau dans le gaz) – ce travail a été réalisé par Jérôme Corvisier dans l'équipe ;
- transport des constituants de la phase gaz et couplage avec le terme puits/source de dissolution dans la solution – traitement avec une approche séquentielle itérative, comparable à celle déjà utilisée pour les espèces aqueuses ;
- écoulement biphasique : bilan de masse et vitesses de phase locales pour l'eau et pour le gaz – le travail a été commencé par mes soins et est poursuivi dans le cadre de la thèse d'Irina Sin au laboratoire.

Suivant la méthode habituelle au laboratoire, le développement s'est fait par étapes, en ajoutant progressivement de la complexité : d'abord transport de la phase gaz et comportement gaz parfait, puis développement d'équations d'état plus raffinées (cubiques) pour les gaz réels, et enfin développement du module d'écoulement biphasique.

2.3.1 Résolution du transport biphasique

Connaissant la vitesse de phase du gaz (ou pour une vitesse de phase nulle dans les cas purement diffusifs), on peut écrire l'équation du transport des *constituants* du gaz. L'équation est plus délicate à établir que pour le transport des espèces aqueuses. Plusieurs phénomènes concourent à transporter le gaz, suivant les conditions thermodynamiques locales (Kast and Hohenthanner, 2000).

- le transport visqueux ;

- l'écoulement de Knudsen ;
- et, de manière plus anecdotique, la diffusion de surface.

Le type d'écoulement (visqueux ou Knudsen) est déterminé par le libre parcours moyen des particules (λ) et la taille caractéristique des pores (d). On peut ainsi définir le flux advectif ϕ_A en fonction du nombre de Knudsen :

$$K_n = \frac{\lambda}{d}.$$

L'écoulement est dit visqueux si $K_n > 1$, c'est à dire si les particules interagissent peu entre elles, et beaucoup plus avec les parois. Le transport est alors dû au mouvement d'ensemble du gaz dans le milieu. Le flux peut alors s'écrire :

$$\phi_A = -\frac{k}{\mu} \rho \overrightarrow{\text{grad}p}.$$

Il dépend de la perméabilité du milieu et du gradient de vitesse ; on peut reconnaître l'expression de la vitesse de Darcy dans cette équation.

L'écoulement est dit de Knudsen si $K_n < 1$, c'est à dire si les particules du gaz interagissent fortement entre elles et très peu avec la paroi. Dans ce cas, le flux de particules peut être écrit :

$$\phi_A = -\frac{D_{k_n}}{RT} \overrightarrow{\text{grad}p},$$

où D_{k_n} est le coefficient de Knudsen.

Une zone de transition doit enfin être considérée pour $K_n \approx 1$, pour laquelle ces deux types de transport se conjuguent.

Dans le cas de gaz multi-composants, les équations de transport visqueux ou de Knudsen sont modifiées d'une part par la teneur en molécule i du gaz, et d'autre part par les coefficients inter-molécules, par exemple la viscosité des molécules i dans le mélange ij . En outre, il convient d'ajouter un terme diffusif, représentant la diffusion moléculaire au sein d'un fluide contenant des gradients de concentration. Dans le cas d'un gaz à deux composantes, le flux diffusif pour la composante $i_{i \in \{1,2\}}$ peut s'écrire :

$$\phi_{Di} = -D_{ij} \rho_i \overrightarrow{\text{grad}y_i}$$

La valeur du paramètre d'inter-diffusion D_{ij} dépend de manière évidente des coefficients de diffusion de chaque élément et de leur masse molaire respective.

Pour les applications qui nous intéressent, il est possible de nous limiter au seul écoulement visqueux (abandon du terme d'écoulement de Knudsen), et de simplifier la forme de l'équation de transport diffusif selon [Altevogt et al. \(2003\)](#), afin de trouver l'équation de transport désirée dans le gaz :

$$\theta_a M_\alpha \frac{\partial p y_\alpha}{\partial t} = \text{div} \left(p \bar{M} D \overrightarrow{\text{grad}y_\alpha} \right) - \text{div} \left(M_\alpha p y_\alpha \overrightarrow{U}_a \right) \quad (2.2)$$

où

- y_α est la teneur en composé α du gaz ;
- θ_α est la teneur en gaz du milieu (compris entre 0 pour un milieu saturé en eau et la porosité pour un milieu ne contenant plus que du gaz) ;
- M_α est la masse molaire du composé α ;
- $\bar{M} = \sum_\alpha M_\alpha y_\alpha$ est la masse molaire moyenne du gaz ;
- p est la pression totale du gaz localement ;
- et D est le coefficient de diffusion moyen du gaz.

Deux constatations préliminaires peuvent être faites à l’observation de l’équation 2.2. La forme de l’équation ressemble beaucoup à celle de l’équation de transport des éléments en solution dans la phase eau, ce qui permet une résolution par une méthode similaire à celle décrite pour les espèces aqueuses 1.3.2. Par contre, l’équation est non-linéaire, et couplée entre les différentes espèces : elle fait intervenir y_i^2 et $y_i y_j$ dans l’équation de transport pour le composé i , *via* la masse molaire moyenne du gaz. Cette non-linéarité reste faible (grâce à la faible évolution spatiale et temporelle du terme \bar{M} pour les cas d’application) : elle est résolue en utilisant la masse molaire moyenne obtenue à l’itération de couplage précédente.

2.3.2 Couplage avec la chimie

Dans un premier temps, le couplage avec la chimie a été effectué pour des gaz parfaits. Dans ces conditions, la fugacité du gaz est égale à sa pression partielle, et sa solubilité peut être décrite facilement à l’aide d’une constante de Henry :

$$\alpha(g) \rightleftharpoons \alpha(aq), \quad K = \frac{p_\alpha}{[\alpha(aq)]}$$

Du point de vue de la chimie, la prise en compte des gaz ne change rien au système à résoudre.

Le couplage transport-chimie se fait de la même manière que dans le cas saturé : la dissolution de gaz dans l’eau constitue un terme puits qui est intégré dans le transport pour l’itération suivante. Une évolution majeure cependant : dans les versions précédentes d’HYTEC, il était déjà possible de prendre en compte l’interaction avec les gaz, mais uniquement au contact d’un réservoir infini (par exemple l’atmosphère). Le module chimie a donc été adapté (Jérôme Corvisier) pour établir des bilans corrects, sur des volumes disponibles finis (fournis par le module écoulement).

Ce couplage a permis de démontrer l’efficacité du module de couplage, notamment sur l’application développée ci-dessous 2.3.4. Elle reste encore rudimentaire avec ses nombreuses hypothèses simplificatrices : résolution effective du *transport* des constituants de la phase gaz, mais pas de résolution de l’*écoulement* biphasique, hypothèse des gaz parfaits. Cette version continue à évoluer : Jérôme Corvisier a récemment fait progresser le module chimie des gaz pour décrire des équations d’état plus complexes (équations cubiques de type Peng-Robinson) et “solubilité” de l’eau dans la phase gaz.

2.3.3 Résolution de l'écoulement biphasique

Équations

Pour une résolution complète des problèmes biphasiques, il est indispensable de décrire correctement les déplacements de phase. Le problème est beaucoup plus complexe que pour les écoulements saturés 1.3.3 ou même non-saturés 1.3.4. En effet, d'une part il faut résoudre en parallèle et de manière couplée les équations pour la phase eau et pour la phase gaz, y compris en tenant compte des perméabilités relatives et de la pression capillaire comme pour les écoulements non-saturés. D'autre part, pour être complètes, les équations de la phase gaz ne peuvent pas faire l'économie de la prise en compte des variations de densité qui ajoutent une non-linéarité supplémentaire.

L'établissement des équations ne pose pas de problème particulier. Comme pour les écoulements saturés, elles dérivent de l'équation de Darcy pour chaque phase et de l'équation de continuité. On obtient ainsi un système d'équations reliant saturation S_w , S_n (indice w pour l'eau "wetting phase" et n pour le gaz "non-wetting phase"), pression p_w , p_n , ainsi que les vitesses de phase \vec{U}_w , \vec{U}_n :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \omega \rho_w S_w}{\partial t} = \text{div}(\rho_w \vec{U}_w) - \rho_w q_w \\ \frac{\partial \omega \rho_n S_n}{\partial t} = \text{div}(\rho_n \vec{U}_n) - \rho_n q_n = 0 \\ \vec{U}_w = -\frac{k_w}{\mu_w} K \left(\overrightarrow{\text{grad}} p_w - \rho_w \vec{g} \right) \\ \vec{U}_n = -\frac{k_n}{\mu_n} K \left(\overrightarrow{\text{grad}} p_n - \rho_n \vec{g} \right) \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Plusieurs méthodes de résolution sont proposées dans la bibliographie (Chavent and Jaffré, 1978, par exemple). Elles se différencient par le choix des inconnues principales. Les méthodes les plus classiques sont les méthode PP (pression d'eau, pression de gaz) et PS (pression d'eau et saturation de gaz). Ces méthodes rencontrent des limites lorsque l'une des phase disparaît (la variable pression perd alors de son sens).

D'autres méthodes reposent sur des variables non-physiques, rassemblant des contributions de chaque phase : l'approche *global pressure* ou *fractional flow*. Ainsi, la méthode *total velocity* repose sur la définition d'une vitesse totale :

$$\vec{U} = -\lambda K \left(\overrightarrow{\text{grad}} p_w + f_n \overrightarrow{\text{grad}} p_c - \vec{G} \right) \quad (2.4)$$

avec

$$\begin{aligned} \lambda_\alpha &= \frac{k_\alpha}{\mu_\alpha} && \text{la mobilité de la phase } \alpha \\ \lambda &= \lambda_w + \lambda_n && \text{la mobilité totale} \\ f_\alpha &= \frac{\lambda_\alpha}{\lambda} \\ \vec{G} &= \frac{\lambda_w \rho_w + \lambda_n \rho_n}{\lambda} \vec{g} && \text{la gravité modifiée} \end{aligned}$$

Le système d'équation 2.3 peut alors être réécrit avec pour inconnues \vec{U}_w et \vec{U}_n , sans référence aux saturations des phases et sans problème de paramètres nuls (λ_w et λ_n) pour les valeurs extrêmes de saturation.

La méthode *total pressure* repose sur une approche similaire : il s'agit de définir une pression fictive P telle que l'équation 2.4 prenne la forme d'une équation de Darcy habituelle. La réécriture des équations 2.3 mène alors à un système d'équations en P et S_w qui permet de découpler la résolution de la pression et de la saturation.

Après l'analyse des avantages et inconvénient des différentes méthodes, j'ai fait le choix d'une méthode PS (pression d'eau et saturation gaz) pour HYTEC :

- + : utilisation de variables "sensibles", directement compréhensibles et transférables au module chimie (pressions, saturations) ;
- + : utilisable dans des situations complètement saturées (disparition de la phase gaz) ;
- + : facilité de codage des conditions aux limites classiques (pression, saturation ou flux imposés) – cela n'est pas le cas pour les méthodes hybrides dans lesquelles l'écriture des conditions aux limites peuvent être un vrai casse-tête ;
- : pas utilisable dans les situations complètement désaturées (pas d'eau résiduelle) : bien que cela constitue une réelle limitation des possibilités du code, elle reste acceptable pour notre code couplé où l'intérêt reste de tester les couplages avec la chimie des eaux – des astuces peuvent permettre d'émuler des situations complètement anhydre (teneur de coupure explicite, ...);
- : d'autres méthodes peuvent être numériquement plus stables dans certaines conditions spécifiques.

Je choisis ainsi la pression d'eau $p_w = p$ et la saturation de gaz $S_n = S$ comme variables principales. Le système peut alors être ré-écrit sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \omega \rho_w (1 - S)}{\partial t} = -\text{div}(\rho_w \vec{u}_w) - \rho_w q_w \\ \frac{\partial \omega \rho_n S}{\partial t} = -\text{div}(\rho_n \vec{u}_n) - \rho_n q_n = 0 \\ \vec{u}_w = -\frac{k_w}{\mu_w} K \left(\text{grad} p - \rho_w \vec{g} \right) \\ \vec{u}_n = -\frac{k_n}{\mu_n} K \left(\text{grad} p + \text{grad} p_c - \rho_n \vec{g} \right) \end{array} \right. \quad (2.5)$$

auxquelles nous ajoutons deux équations pour fermer le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_c = p_w - p_n = p_c(1 - S) \quad p_c \text{ est une fonction empirique de la saturation} \\ S_w = 1 - S \end{array} \right. \quad (2.6)$$

Avec les définitions suivantes :

- $k_w = k_w(1 - S)$ est la perméabilité relative de la phase mouillante, fonction de la saturation ;
- $k_n = k_n(S)$ est la perméabilité relative de la phase non-mouillante, fonction de la saturation ;

- $\rho_x = \rho_x(p_x)$ est la densité de la phase x ;
- $\mu_x = \mu_x(p_x)$ est la viscosité de la phase x .

Résolution

Comme d'habitude dans notre discrétisation volumes finis, le système 2.5 est intégré sur chaque maille pour relier flux aux faces des mailles et variation de masse au sein des mailles. Pour assurer la convergence, je choisis une discrétisation temporelle à un pas totalement implicite : la méthode est plus complexe à résoudre (puisque la partie implicite est plus importante), mais elle est plus stable numériquement et permet des pas de temps plus grands que les méthodes explicites ou semi-implicites (Bastian, 1999). Par exemple la méthode semi-implicite IMPES (IMPLICIT Pressure-Explicit Saturation) substitue tous les termes saturation de l'équation de pression de manière explicite, résout l'équation de pression implicitement, puis évalue saturation et vitesses de manière explicite. Cette méthode marche, mais elle impose des pas de temps très petits, notamment dans les cas hétérogènes (Kou and Sun, 2010).

Le système est linéarisé et résolu par une méthode de Newton-Raphson. Pour améliorer le comportement numérique de l'algorithme de résolution, toutes les dérivées dans le Jacobien sont calculées de manière analytique. Une grande souplesse est obtenue en écrivant formellement les fonctions à dériver comme des compositions de fonctions élémentaires. Par exemple, la linéarisation des équations fait apparaître dans le Jacobien un terme

$$\frac{\partial k_{n_{ij}}}{\partial S_i} \text{ et } \frac{\partial k_{n_{ij}}}{\partial S_j}$$

Nous commençons par écrire dans le code la fonction perméabilité et sa dérivée :

$$k_n(S) \text{ et } k'_n(S), \text{ par exemple } k_n(S) = S^2 \left(1 - (1 - S)^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right) \text{ (Brooks and Corey, 1964)}$$

ainsi que la fonction de composition

$$k_{n_{ij}} = f(k_{n_i}, k_{n_j}), \text{ par exemple } f(x, y) = \max(x, y) \text{ ou } f(x, y) = \frac{2}{\frac{1}{x} + \frac{1}{y}}$$

et ses dérivées

$$\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}$$

Il est alors possible de calculer analytiquement les valeurs nécessaires pour remplir le Jacobien :

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_{n_{ij}}}{\partial S_i} &= \frac{\partial k_{n_{ij}}}{\partial x} \cdot k'_n(S_i) \\ \frac{\partial k_{n_{ij}}}{\partial S_j} &= \frac{\partial k_{n_{ij}}}{\partial y} \cdot k'_n(S_j) \end{aligned}$$

Ce module a été développé jusqu'à la preuve de concept. Il est repris et étoffé depuis fin 2012 par Irina Sin, en thèse dans le laboratoire : prise en compte de conditions aux limites multiples, contrôle et optimisation du pas de temps.

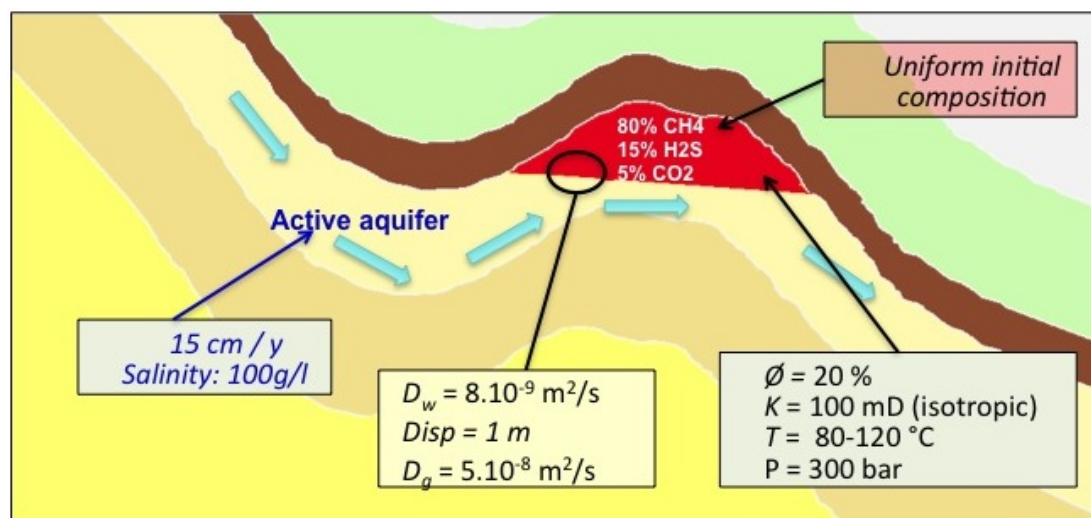


FIGURE 2.5 – Modèle conceptuel d'un réservoir de gaz au contact d'un aquifère actif.

2.3.4 Une application

Une application originale a été développée en même temps que le module biphasique était développé. Cette application s'appuie donc sur des versions très précoces du module, en particulier sans les écoulements et avec un gaz parfait. Néanmoins, il aboutit à des résultats intéressants. Le problème a été posé et traité au cours de la thèse d'Estelle Bonnaud (Bonnaud, 2012) au laboratoire. Il s'agissait de déterminer si la composition d'un réservoir de gaz pouvait évoluer sous l'effet de la présence d'un aquifère actif sous-jacent.

Le modèle représente ainsi un réservoir de composition initiale homogène, contenant CH₄, CO₂ et H₂S; l'origine de ces gaz n'est pas discutée dans ce travail, ils peuvent être le résultat de l'histoire géologique du réservoir (TSR ou BSR en fonction de l'enfouissement) et de la migration des gaz depuis la roche mère. La base du réservoir est mis au contact d'un aquifère actif : Fig. 2.5.

La solubilité des gaz constitutifs est très contrastée : par exemple Tab. 2.1, pour une composition initiale réaliste dans un réservoir. En conséquence, l'aquifère dissout préférentiellement les gaz les plus solubles. Les gaz dissous sont évacués par l'écoulement régional de l'aquifère, ce qui entretient la dissolution sur le long terme.

Le modèle a été appliqué dans différentes configurations pour étudier l'impact de barrières locales (bancs imperméables à faible diffusivité), ou au contraire de drains entre les couches. La configuration du contact avec l'aquifère a également été testée : contact réservoir aquifère sur la totalité de la base de l'aquifère, ou contact en couronne en raison de l'interception du niveau aquifère par une formation imperméable sous-jacente (Fig. 2.6).

Les calculs ont été effectués en 2D (contact complet aquifère-réservoir, Fig. 2.7) et en 3D (contact en couronne, Fig. 2.8). Les résultats mettent en évidence les facteurs limitants

TABLEAU 2.1 – Composition initiale et solubilité des gaz pour un réservoir modèle à 300 bar, salinité 100 g/L, température 100 ° C.

gaz	concentration	pression partielle	solubilité
CH ₄	80%	240 bar	0.089 molal
H ₂ S	15%	45 bar	0.473 molal
CO ₂	5%	15 bar	0.053 molal

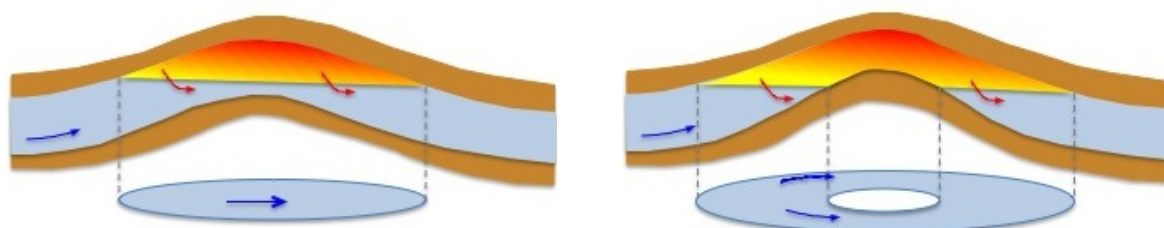


FIGURE 2.6 – Deux types de contact réservoir aquifère : à droite, le contact est intercepté par le mur de la formation aquifère – en 3D, le contact est une couronne et l'aquifère contourne la partie sommitale du réservoir.

(d'abord la dissolution au niveau de l'interface, puis la diffusion gaz dans le réservoir). Ils permettent de quantifier les flux, de mieux comprendre les mécanismes amenant à la création de zones du réservoir appauvries en H₂S, et déterminent les temps caractéristiques pour l'évolution du réservoir : [Bonnaud et al. \(2011, 2012\)](#); [Corvisier et al. \(2012\)](#).

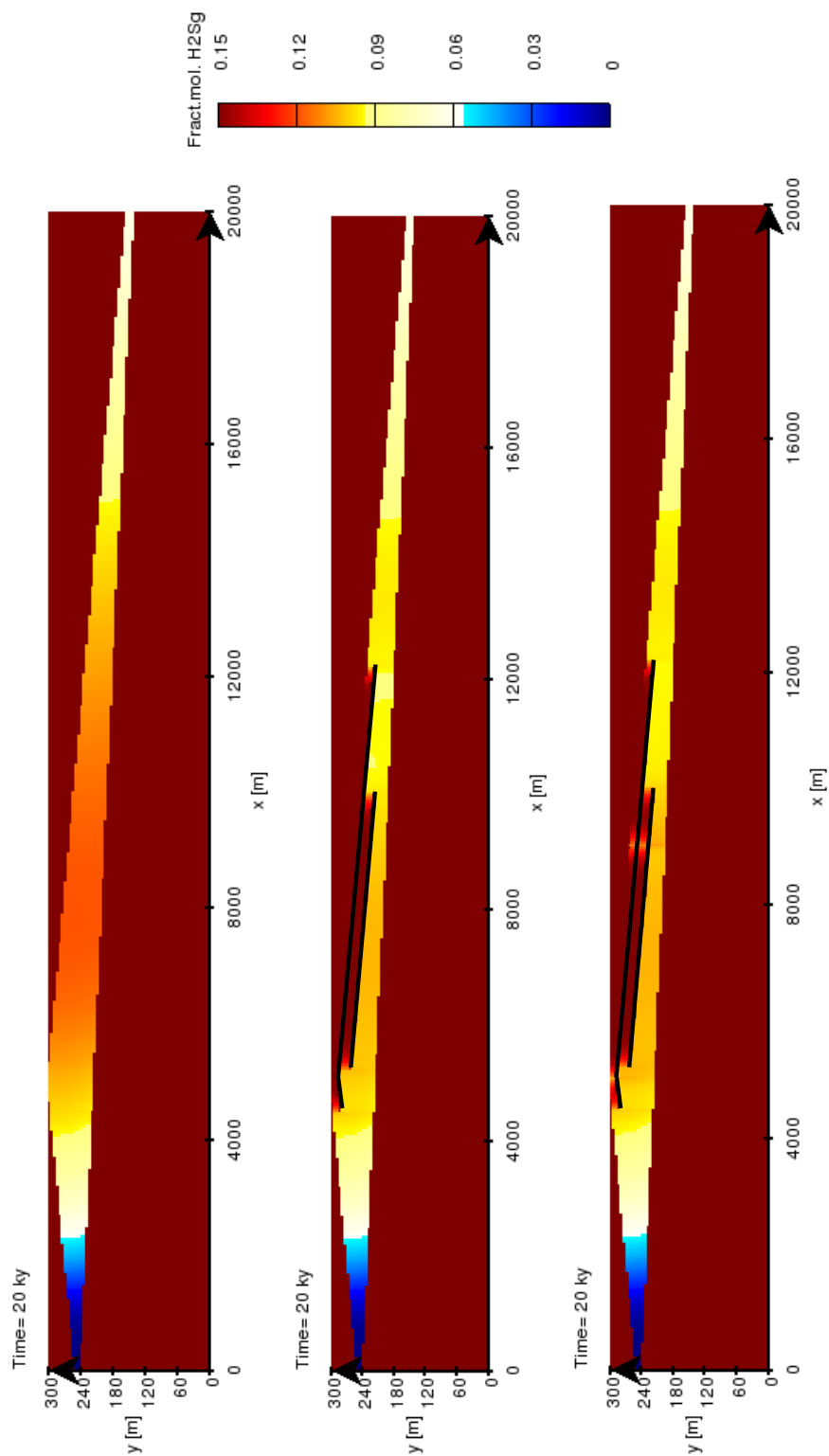


FIGURE 2.7 – Simulation du contact complet réservoir aquifère en 2D – appauvrissement du réservoir après 20 000 ans : réservoir homogène (en haut), présence de barrières de diffusion (au centre), barrières de diffusion et drain perméables (en bas). Seule la partie “réservoir” du système est représentée.

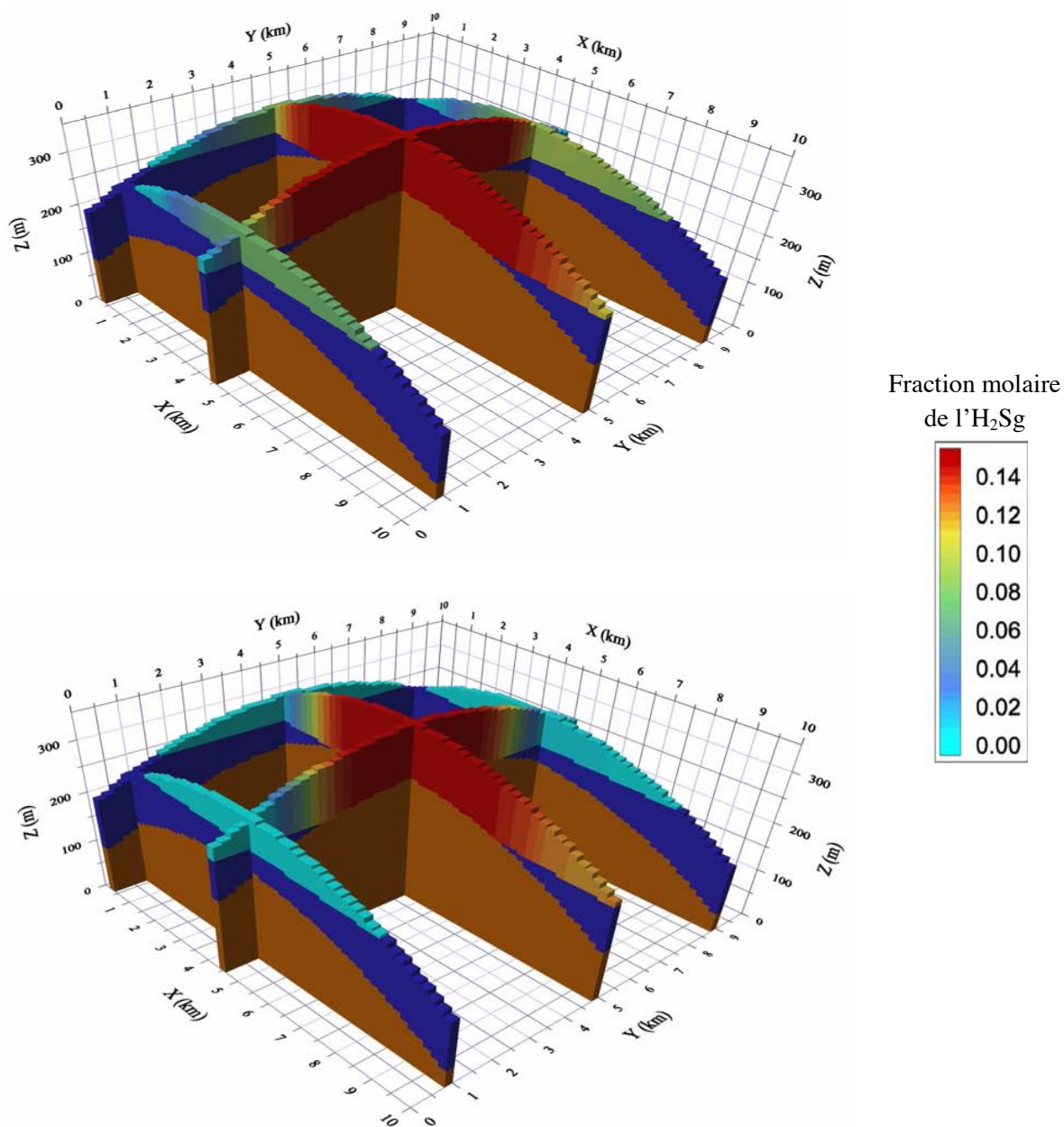


FIGURE 2.8 – Simulation du contact réservoir aquifère en couronne en 3D – appauvrissement du réservoir après 200 ka (en haut) et 1 Ma (en bas). La formation couverture a été retirée pour plus de lisibilité.

Troisième partie

Applications

Chapitre 3

Applications du code HYTEC

Ce chapitre s'appuie particulièrement sur:

- de nombreux travaux réalisés avec HYTEC et publiés par l'équipe au par les partenaires du Pôle Géochimie Transport
- [Lagneau and van der Lee \(2010a\)](#)

Les deux parties précédentes ont exposé en détail le fonctionnement intime du code HYTEC et certaines fonctionnalités particulières dans le développement desquelles j'ai été particulièrement impliquées. La formulation du code et les différentes fonctionnalités disponibles lui offrent une grande souplesse d'utilisation et une grande variété d'application. Cependant, les codes resteraient des exercices de mathématique appliquée s'ils n'étaient pas validés et utilisés.

Une grande attention a été portée à la validation du code. Ceci se fait à plusieurs niveaux :

1. validation sur des cas analytiques,
2. comparaison avec les codes d'autres équipes,
3. applications spécifiques,
4. applications couplées à des expériences ou à une expertise.

3.1 Validation sur cas analytiques

Ce type de validation est généralement limité à l'analyse d'une fonction (un type de spéciation, un mécanisme de transport) et généralement sans couplage. De nombreuses petites routines ont ainsi été développées pour tester ponctuellement les nouvelles fonctionnalités d'HYTEC : test du comportement de conditions aux limites pour le transport la thermique, résolution analytique de cas couplant chimie et variation de porosité mais sans transport.

Dans certains cas, des problèmes plus complexes, avec couplage, acceptent des solutions analytiques. Par exemple, le transport diffusif d'un élément radioactif, couplé à des processus de sorption. Un exemple complexe a déjà été détaillé dans ce document (section 2.1.2 et

Lagneau and van der Lee (2010a)) : il s’agit du test de la rétroaction de la chimie sur le transport, en condition diffusive, avec précipitation sous contrôle cinétique d’un minéral constitué d’un unique élément chimique (type silice-quartz).

Ces routines ont été rassemblées dans une base de non-régression du code HYTEC. Cette base continue d’être alimentée par les développeurs d’HYTEC au fur et à mesure que des fonctionnalités nouvelles apparaissent avec leurs tests associés.

3.2 Comparaison de codes

3.2.1 Benchmark Uranium

HYTEC a été testé très tôt dans un exercice de benchmarking développé et coordonné dans l’équipe par Laurent De Windt (**De Windt et al., 2003**). L’exercice permet de tester le transport advectif-dispersif, en 2D, couplé à une chimie présentant de forts contrastes rédox : circulation d’eau météorique (riche en oxygène dissous) sur un élément d’uranium métal présent dans un sol.

3.2.2 Benchmark MoMaS

Autre exercice de benchmarking démonstratif : HYTEC a participé à un exercice de benchmarking international, sur invitation du GDR MoMaS. J’ai été impliqué dès le début de l’exercice, notamment à travers une première résolution pour tester le problème et en faire la publicité **Carrayrou and Lagneau (2007)**. L’exercice, comportant trois niveaux de difficulté (suivant la raideur des fronts) et décliné en 1D et 2D, a été résolu par une demi douzaine d’équipes réunies dans un workshop organisé par le GDR MOMAS. Les résultats présentés exposent à la fois le positionnement d’HYTEC face aux codes de transport réactif d’autres équipes mais aussi la pertinence de l’approche HYTEC par la compréhension des mécanismes en jeu dans la simulation.

Résultats de calcul

Les résultats du calcul HYTEC sont décrits en détail dans **Lagneau and van der Lee (2010b)** (donné en annexe B.2). Au-delà de la seule description du code et de ses résultats, l’article explique les singularités obtenues. En effet, le problème (théorique) posé dans l’exercice exacerbe les effets de maille. La dynamique du système propage un front très raide avec une réaction de désorption suivie d’une réaction de sorption (Fig. 3.1 à gauche) : à l’entrée du système, l’arrivée d’une eau déséquilibrée déstabilise le complexe de surface initialement présent CS_2 , et permet la formation d’un second complexe de surface CS_1 . À l’interface entre les deux fronts, se crée transitoirement un complexe aqueux C_5 , très sensible aux conditions locales. Une partie du C_5 formé pendant la phase de décomposition de CS_2 est exporté vers l’aval et crée ainsi à des émissions périodiques de “bouffées” de

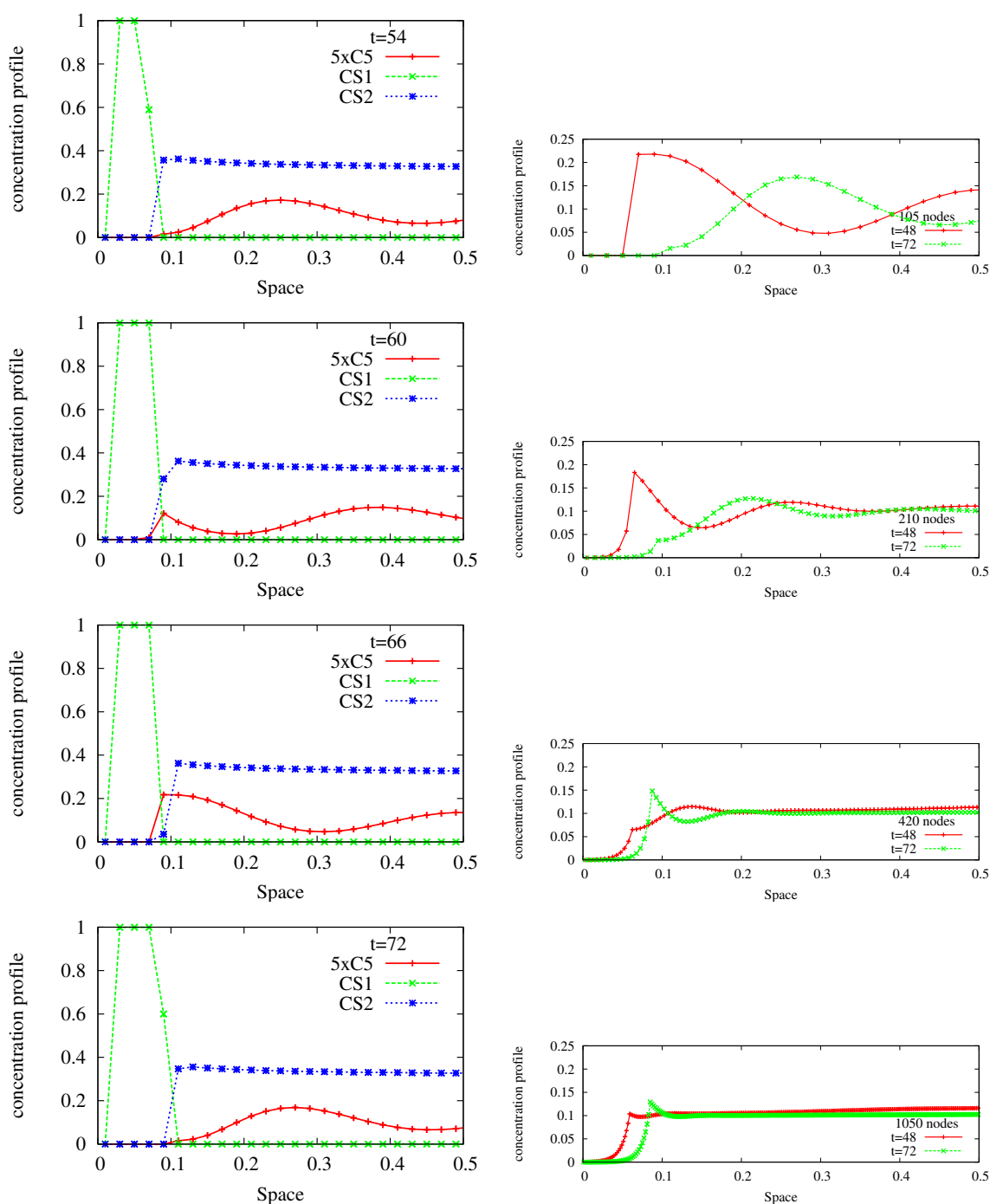


FIGURE 3.1 – Effet sorption-désorption autour du front de réaction dans l'exercice de benchmarking MoMaS (à gauche) ; L'effet de maille est visible pour différentes tailles de mailles (à droite).

C_5 , qui se traduisent par un comportement oscillant de C_5 . Ces oscillations ne sont pas dues à un problème de convergence du code. Elles sont également indépendantes de la discrétisation temporelle.

Ce comportement oscillant de C_5 est dû à la discrétisation spatiale : l'amplitude des oscillations dépend de la durée de la phase $CS_2 \rightarrow C_5$, qui est directement proportionnelle à la taille des mailles. On peut observer Fig. 3.1 (à droite) que l'amplitude des oscillations diminue fortement avec le raffinement du maillage. Heureusement, la hauteur du plateau C_5 est la même quelle que soit la discrétisation, et la dispersion lisse les oscillations générées au niveau du front CS_2/CS_1 contribuant à créer un plateau uniforme vers l'aval du front. On remarquera pour finir que la vitesse du front $CS_2 \rightarrow CS_1$ est parfaitement indépendante du maillage.

Comparaison HYTEC et autres codes

L'intercomparaison est intéressante par la multiplicité des approches algorithmiques des codes participants [Carrayrou et al. \(2010\)](#) : HYTEC et son couplage séquentiel itératif, mais aussi une approche séquentielle non-itérative, et des approches directes (substitution directe, résolution directe des équations algébro-différentielles, et une méthode de réduction de la taille des opérateurs par élimination).

HYTEC est l'une des deux seules équipes (avec l'équipe MIN3P de l'Université de British Columbia, [Mayer et al., 2002](#)) à avoir pu effectuer l'ensemble des tests proposés dans l'exercice (jusqu'au cas chimie difficile 2D diffusif, le plus coûteux en temps de calcul). Toutes les approches ont pu produire des résultats cohérents (pour les exercices traités), avec des avantages et inconvénients différents suivant les méthodes. Une méthode seulement est réellement plus rapide que les autres, mais c'est aussi celle qui donne les résultats qui s'écartent le plus de ceux des autres équipes, ce qui limite la portée de la démonstration.

3.3 Applications variées

Une autre méthode qui donne de la confiance dans les performances et l'exactitude d'un code est son utilisation, sur différents problèmes, avec une critique d'expert sur les résultats fournis. La critique peut être basée sur la comparaison à une expérience, à des analogues naturels, voire au sens physique de l'utilisateur.

HYTEC est d'abord utilisé bien sûr au laboratoire, notamment sur le domaine historique du stockage des déchets radioactifs (voir [De Windt et al. \(2004\)](#), [De Windt et al. \(2006\)](#), et le mémoire d'HDR [De Windt \(2011\)](#) et références incluses), et la durabilité des (géo)matériaux (verres [De Windt et al. \(2006\)](#), déchets [De Windt et al. \(2011\)](#)).

HYTEC bénéficie aussi de son réseau au sein du consortium Pôle Géochimie transport. Un nombre important d'utilisateurs dans différents laboratoires utilisent ainsi HYTEC pour leur propres applications, avec un retour bénéfique pour le code : validation, signalement de bug, incitation à de nouveaux développements. Les applications touchent des domaines

très variés dont voici quelques exemples :

- le stockage de déchets radioactifs : Trotignon et al. (2006, 2007), Frugier et al. (2009), Marsal et al. (2012) ;
- la dégradation des ciments : Neuville et al. (2009), Huet et al. (2010), Planel (2002) ;
- l'altération des verres : Debure et al. (2012, ress) ;
- l'inertage de déchets ménagers : Bénard et al. (2009) ;
- la mobilisation de polluants : Lions et al. (2007), (Mangeret et al., 2012).

Dans la suite de ce document, je développe deux domaines d'applications dans lesquels j'ai eu une très forte implication : la modélisation des phénomènes couplés dans l'environnement d'un stockage géologique de CO₂ (chapitre 4) et l'utilisation des codes couplés dans le contexte d'une exploitation d'uranium par Récupération *in situ* (chapitre 5).

Chapitre 4

Application au stockage de CO₂

J'ai pu contribuer au développement d'une activité stockage de CO₂ (et par extension de certains gaz acides) au Centre de Géosciences, dès 2000. Au cours des années, de nombreuses personnes ont pu m'aider dans la réalisation de ces projets :

- participation à l'action concertée incitative *Changement climatique et Risques naturels* (menée par Alain Bonneville).
- de nombreux étudiants : Aurélie Pipart (en master), Clara Herrer (à l'École), Cameron McQuale, Stéphanie Borie, Édouard Pasquet-Ardisson (mastères spécialisés IGE et ENVIM), Marco De Lucia, Olivier Regnault, Claire Gréau, Pauline Humez, Stéphanie de Vigan (en thèse)
- participation à la chaire *Captage, Transport et Stockage du CO₂* : ouverture vers les aspects captage, transport mais aussi acceptabilité et droit/réglementation (encadrement travail d'option Clara Herrer 2012 – vers la construction d'indicateurs réglementaires pour la pureté du flux de CO₂, thèse Stéphanie de Vigan – thèse de droit !)

Ce chapitre s'appuie particulièrement sur:

- [Lagneau et al. \(2005\)](#)
- [Jacquemet et al. \(2012\)](#)
- [Regnault et al. \(2005, 2009\)](#)

4.1 Le stockage géologique du CO₂

Dans un large consensus scientifique sur l'existence d'un réchauffement climatique et sur la responsabilité des émissions anthropique de gaz à effet de serre (au premier rang desquels le CO₂), la communauté internationale tente de se munir d'outils pour limiter ces effets [IPCC \(2007b\)](#). Les premiers leviers sont bien sûr l'efficacité énergétique et les économies d'énergie : ce sont des méthodes « win-win » ou « no regret », dans le sens où elles permettent de

limiter les émissions à coût nul voire négatif. Autre leviers importants, les énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermie), le nucléaire et le remplacement d'énergie fossiles par des sources à plus faible teneur en carbone (déplacement du charbon vers le pétrole et le gaz). Les scénarios technico-économiques montrent que ces solutions ne sont pas suffisantes pour atteindre des objectifs restrictifs de réchauffement (2 °C) (IPCC, 2007a).

Le stockage géologique d'une partie du CO₂ émis, en particulier par de gros producteurs concentrés, est alors un outil supplémentaire qui pourrait permettre d'atteindre ces objectifs. Suivant les scénarios de l'AIE, la contribution de cette technologie pourrait contribuer à hauteur de 19% de l'effort de maîtrise des émissions (scénario BlueMap IAE, 2010). Bien que le contexte économique et politique soit plutôt défavorable ces dernières années (suppression de crédits publics, retraits de nombreux projets pré-industriels), la technologie captage-stockage reste un atout possible dans la lutte contre le réchauffement climatique.

Les études sur la technologie captage-stockage du CO₂ portent essentiellement d'une part sur l'optimisation des coûts des procédés de captage et d'autre part sur l'efficacité et la sécurité du stockage géologique. Autour de ces deux pivots, d'autres champs de recherche sont actifs, portant sur les questions d'acceptabilité, de transport et de mutualisation, sur les aspects réglementaires et juridiques et enfin sur des techniques alternatives (minéralisation *ex situ* par exemple).

Le stockage du CO₂ repose sur l'injection dans des formations réservoirs (réservoirs épuisés d'hydrocarbure ou aquifères confinés ou à circulation très lente), à des profondeurs supérieures à environ 1 000 m pour assurer une densité maximale de la phase injectée (le CO₂ pur est sous forme supercritique au-delà de 74 °C et 31 bar, avec une densité de l'ordre de 0.7). Le CO₂ injecté est confiné dans le réservoir par des différents processus physico-chimiques qui se succèdent ou se superposent au cours de la vie du stockage : piégeage structurel au toit du réservoir (la phase CO₂ est moins dense que l'eau), piégeage résiduel (immobilisation de bulles dans le réservoir par capillarité), piégeage par dissolution et enfin minéralisation.

Après m'être intéressé au comportement du CO₂ et son interaction avec l'encaissant dans différents types de réservoir [Lagneau et al. \(2005\)](#), mes recherches se sont essentiellement orientées vers la durabilité du stockage. En effet, malgré les mécanismes de piégeage mentionnés, une partie importante du CO₂ injecté restera sous forme gazeuse/supercritique sur le long terme : entre 30 et 60% du CO₂ injecté après 1 000 ans en fonction des auteurs. L'efficacité du stockage repose donc, y compris sur le long terme, sur la pérennité des barrières : couverture géologique et scellement des puits. Mon implication dans ces travaux m'ont valu d'être invité à participer au groupe de travail du ministère du développement durable sur les « lignes de conduite pour la sécurité d'un site de stockage géologique de CO₂ » [Bouc et al. \(2011\)](#).

4.2 Durabilité des ciments de puits

Les puits constituent l'un des principaux points faibles d'un stockage. En effet, quelle que soit la qualité de la couverture trouvée, il sera nécessaire de la percer : pour l'injection proprement dite (même si des forages déviés, plus chers, peuvent être envisagés), mais aussi pour la caractérisation et la qualification du site (prélèvement de carottes, essais préliminaires). Sans compter les puits historiques qui peuvent traverser la formation, et dont les informations sur le forage et la complétion des puits, leur obturation voire leur position ne sont pas toujours accessibles (confidentialité, oubli).

Dans ce contexte, déterminer la durabilité des interfaces dans les puits est capital. La modélisation géochimique est ici un outil pleinement adapté. En effet, bétons et pâtes de ciment (matériau couramment utilisé pour le scellement des puits) sont des matériaux qui se prêtent parfaitement bien à l'approche de simulation par transport réactif : il s'agit de matériaux poreux, constitués de phases cimentaires (plus ou moins bien cristallisées) qui interagissent (fortement) avec les fluides circulant dans l'eau interstitielle. L'équipe bénéficiait déjà d'une forte expérience dans la simulation des interactions eau-roche-pâte de ciment, notamment pour son implication dans le domaine du stockage des déchets radioactifs : [Lagneau and Lomenech \(2003\)](#), [De Windt et al. \(2004\)](#). Cette expérience a pu être transposée dans le domaine des puits.

Une application intéressante est la simulation de l'expérience que Nicolas Jacquemet a mise au point et réalisée au cours de sa thèse à l'Université de Nancy I ([Jacquemet, 2006](#)). Il s'agit de mettre en contact des éprouvettes de pâte de ciment, une saumure et un gaz (mélange CO_2 et H_2S , ou témoin N_2) dans des capsules en or sous pression 200 bar et à 120 et 200 °C. Chaque réacteur a réagi pendant une durée de 15 ou 60 jours. L'analyse des éprouvettes de pâte de ciment révèle la formation d'un front de décalcification des minéraux cimentaires : réduction du rapport Ca/Si dans les CSH (silicate de calcium hydraté) constitutifs, apparition de gel de silice amorphe. Parallèlement, des précipités de calcite apparaissent, dans les milieux libres (interface éprouvette-liquide, macropores, [Fig. 4.1](#)) ou en masse dans le milieu en fonction des conditions ([Jacquemet et al., 2008](#)).

Cette expérience a pu être simulée avec succès : [Jacquemet et al. \(2012\)](#) reproduit en annexe [B.3](#). La simulation permet de reproduire les conditions d'évolution de la pâte de ciment, ainsi que les précipitations de calcite observées ([Fig. 4.2](#)). Elles ont permis de mettre en évidence des effets inattendus. Ainsi, la thermodynamique prédit que la calcite devrait se former à son maximum de stabilité, c'est à dire dans ce cas au niveau de l'interface entre l'éprouvette de ciment et le fluide environnant, *dans la porosité du ciment* : en effet, c'est à cet endroit que se rencontrent le flux de calcium sortant issu de la décalcification des CSH, le flux de carbonates dissous provenant de la phase gaz, avec en plus un tampon résiduel basique par les CSH qui déplace l'équilibre des carbonates vers les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} qui permet la précipitation de calcite. Ceci n'est pas observé dans l'expérience, ce qui fait supposer des barrières à la précipitation dans les nanopores de la pâte de ciment — par exemple pression de cristallisation dans un volume contraint ; cette hypothèse est confortée par l'observation de précipitation au sein de la pâte de ciment mais dans les macropores uniquement, et à l'extérieur du solide dans le milieu libre. Cet effet a pu être simulé

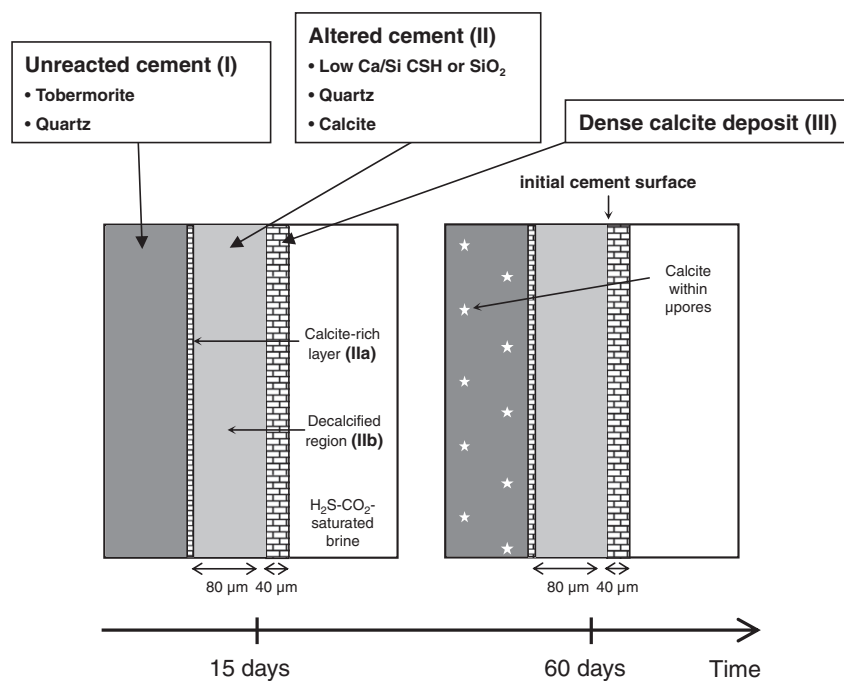


FIGURE 4.1 – Représentation schématique des résultats de l'expérience Jacquemet (2006) d'attaque de ciment par une saumure et une gaz CO₂/H₂ : position des fronts minéralogiques dans l'expérience avec saumure et gaz (de Jacquemet et al., 2012).

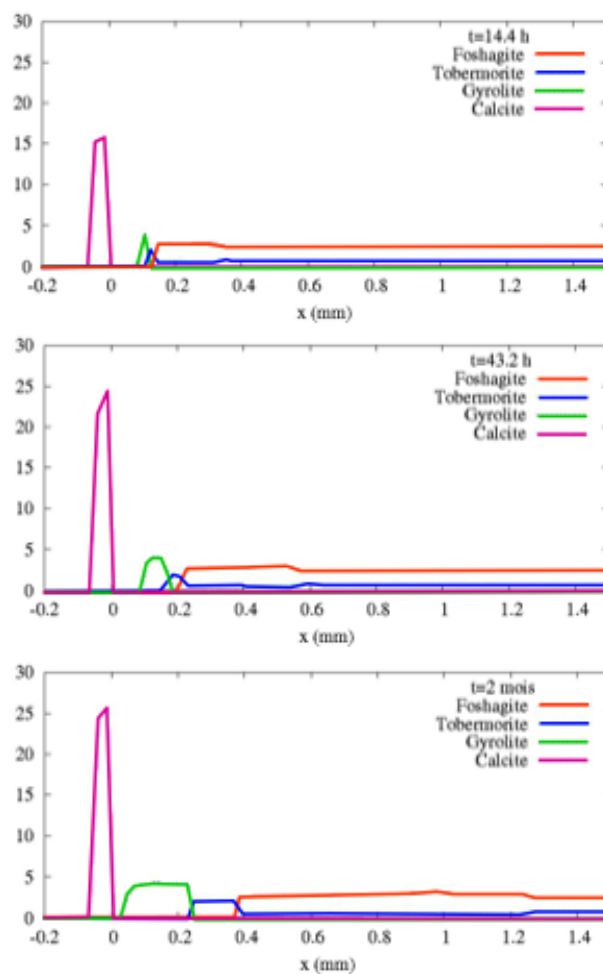


FIGURE 4.2 – Simulation de l'expérience Jacquemet (2006) d'attaque de ciment par une saumure et un gaz $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$: progression des fronts de réaction, apparition d'une couche de calcite (minéraux en mol/L de solution).

indirectement dans HYTEC en imposant des contraintes cinétiques fortes dans le milieu poreux.

La simulation a aussi permis de représenter le colmatage induit par la précipitation de la couche de calcite en surface. En utilisant le formalisme de porosité variable d'HYTEC (section 2.1), et à l'aide d'une paramétrisation adaptée (paramètre d'Archie), il a été possible reproduire l'arrêt des réactions observées dans l'expérience (position du front identique à 15 et 60 jours) : Fig. 4.3. Mieux, la simulation suggère que le front a en pratique atteint son maximum après 3 à 4 jours seulement.

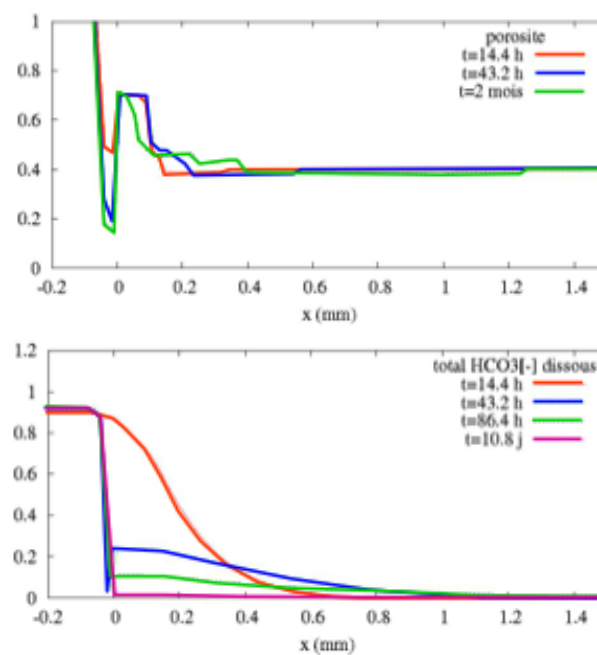


FIGURE 4.3 – Simulation de l'expérience Jacquemet (2006) d'attaque de ciment par une saumre et une gaz CO_2/H_2 : chute de la porosité dans la couche de calcite, et blocage des processus diffusifs à l'interface conduisant à un arrêt de fait des réactions.

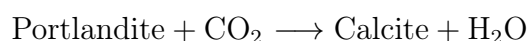
4.3 Réactivité de la portlandite

Toujours dans cette expérience, un essai a été effectué en l'absence d'eau liquide : le ciment a été mis au contact avec le mélange CO₂/H₂S mais en l'absence d'eau : pas de saumure et ciment séché à l'étuve. Dans ces conditions, de manière un peu inattendue, la totalité des CSH ont réagi à 15 jours, remplacés par une précipitation de calcite microcristalline dans l'ensemble du milieu poreux.

Bien que la bibliographie soit très abondante sur la réactivité de minéraux variés (et parfois exotiques) au contact d'une solution plus ou moins riche en carbonates dissous, une revue bibliographique a montré l'absence complète de travaux sur la réactivité de minéraux face à du CO₂ supercritique sans l'intermédiaire de la phase eau. Ceci nous a poussé à monter une expérience pour tester les cinétiques de réaction et tenter de comprendre les mécanismes réactionnels.

Après une première phase de tests ([Regnault et al., 2005](#)), nous nous sommes dirigés vers un système simplifié. Les expériences ont été menées sur de la portlandite pure Ca(OH)₂ (constituant des ciments, analogue des CSH). L'expérience a été menée en batch, à pression maintenue constante grâce à un apport contrôlé de CO₂ gaz. L'expérience et ses résultats sont décrits en détail dans [Regnault et al. \(2009\)](#) reproduit en annexe B.4.

L'analyse des taux de consommation de gaz (mesurée par l'apport de gaz pour compenser la consommation par les réactions) à pression et température connue a permis de remonter au taux de réaction de la portlandite. Cette observation a été confirmée par des analyses post-mortem après des temps de contact variables. L'expérience montre une réaction rapide



et ce quelle que soient les conditions : présence d'eau liquide ou non. L'analyse des courbes de réaction donne également accès aux constantes cinétiques, et l'aggrégation des données à différentes températures à l'énergie d'activation.

Une particularité de cette expérience est la présence d'eau dans les produits de la réaction. Ainsi, même pour une expérience initialement sans eau liquide, de l'eau apparaît dans le système : d'abord dans la phase gaz, puis si les conditions sont réunies (rapport portlandite sur volume suffisant) de l'eau liquide peut apparaître. Cela conduit à un comportement intéressant de la réaction.

- Pour la réaction avec eau liquide, la réaction est rapide et complète ; de gros cristaux de calcite sont formés.
- Pour une réaction sans eau liquide initiale et avec un faible rapport portlandite sur volume, les conditions ne sont pas réunies pour l'apparition d'eau liquide, et la réaction s'arrête par passivation des surfaces par de la calcite microcristalline avant la consommation complète de la portlandite.
- Pour une réaction avec des conditions permettant l'apparition d'eau liquide, la précipitation de calcite microcristalline commence par passiver les surfaces, conduisant à un quasi arrêt des réactions. Mais l'apparition d'une phase d'eau liquide permet une meilleure recristallisation de la calcite, ce qui libère des surfaces réactives. La réaction reprend alors jusqu'à consommation complète de la portlandite.

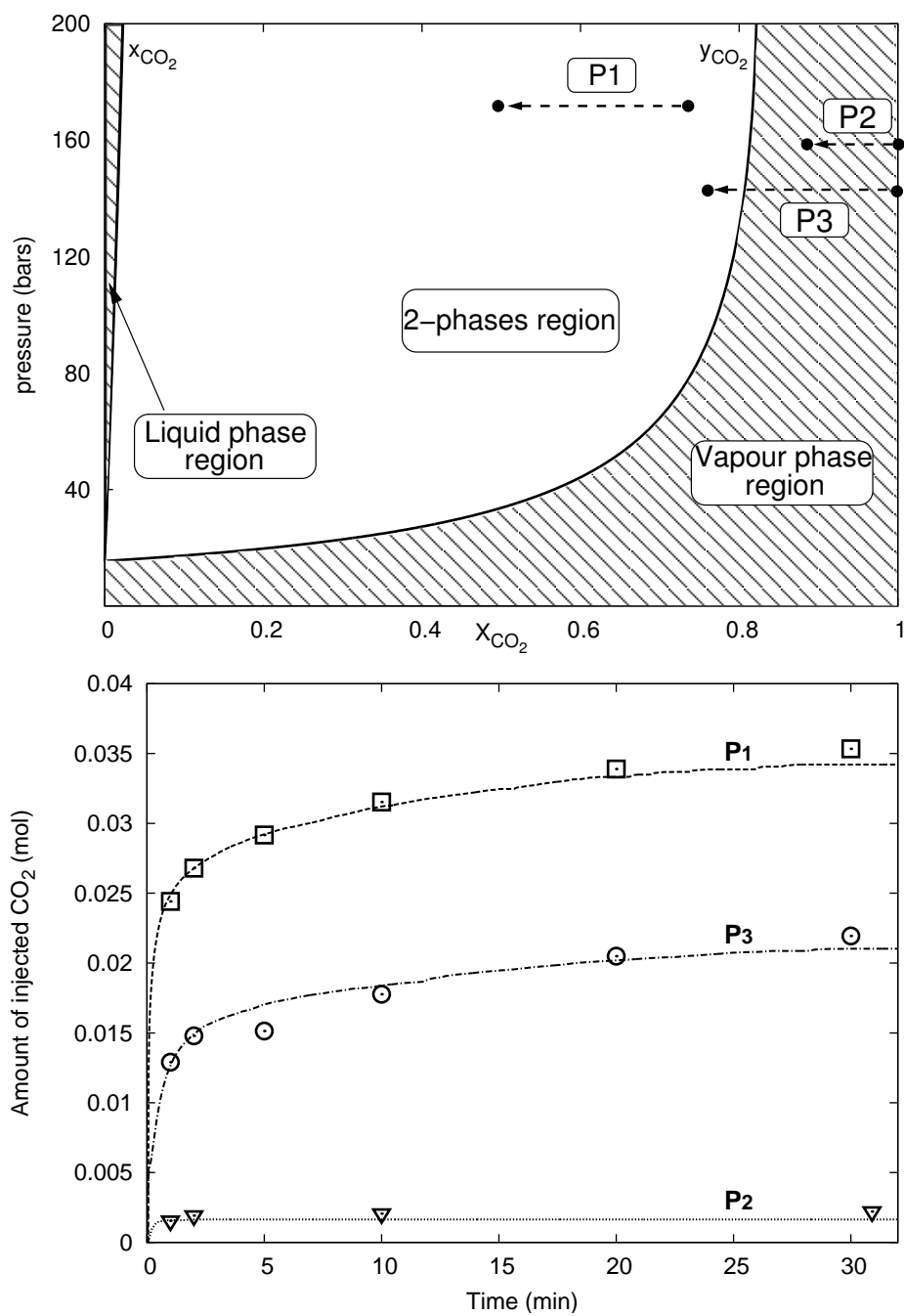


FIGURE 4.4 – Réactivité de la portlandite dans différents environnements : présence initiale d'eau liquide (P1), milieu anhydre (P2), milieu initialement anhydre puis apparition d'eau liquide (P3).

Ces résultats améliorent la paramétrisation de futures simulations de dégradation de ciment dans les conditions de l'expérience (200 bar, 120 à 150 °C). Ils ouvrent aussi un nouveau champ de réflexion pour les simulations géochimiques et de transport réactif – elle démontre l'importance de la prise en compte explicite de l'eau dans les systèmes réactifs :

- dans les simulations « environnementales » (c'est à dire à faible pression et température), les calculs géochimiques font régulièrement l'économie des bilans d'eau au cours de réactions, ce qui peut être limitant (dans ce cas particulier, mais aussi dans des réactions fortement consommatrices ou productrices d'eau, comme la réaction de certaines argiles) ;
- au-delà du bilan de l'eau, sa répartition entre les phases liquide et gazeuse est également importante (dans ce cas particulier, mais aussi par exemple pour des problèmes de carbonatation atmosphérique de bétons).

Ces questions ont été incorporées dans la thématique scientifique de l'équipe, et font l'objet de développements actifs dans le logiciel CHES (bilan explicite de l'eau, équilibre de phase, évaporation/démixion de l'eau).

4.4 Durabilité de la couverture

À côté des études sur la durabilité des scellements, je me suis également intéressé à la durabilité des couvertures. Plusieurs facteurs peuvent concourir à affaiblir les propriétés de confinement de la roche de couverture.

Mécanique : la modification du champ de contrainte local peut endommager mécaniquement la roche. La fracturation hydraulique, sous l'effet des forts débits d'injection et pressions associée, peut être évitée par l'analyse des propriétés de la roche et le dimensionnement conservatif de l'injection. Par contre, la présence d'une bulle de CO₂ sous pression, en particulier sous une structure anticlinale, crée une contrainte en extension qui peut endommager la roche et réactiver ou former de fractures.

Capillarité : L'« étanchéité » de la couverture au CO₂ gaz n'est pas réalisée par une hypothétique porosité ou perméabilité nulle. En pratique, ce qui empêche le CO₂ gaz (ou supercritique) de migrer vers le haut (malgré sa densité inférieure à celle de l'eau des pores de l'encaissant) est la taille des pores de la couverture : des pores de petite taille impliquent des pressions d'entrée capillaire très fortes. L'opérateur doit ainsi veiller à garder les pressions dans le réservoir inférieures à cette pression d'entrée capillaire. Cette valeur dépend de la structure de la porosité (elle est inversement proportionnelle à la taille des pores d'après la loi de Laplace), mais aussi des fluides (tension interfaciale entre les deux fluides) et de l'état de surface du solide. [Chiquet et al. \(2007a, 2007b\)](#) ont montré que l'angle de contact au point triple eau-CO₂-solide (la mouillabilité de la surface) était susceptible d'évoluer avec la pression et le pH de l'eau interstitielle qui modifie notamment l'état de charge de la surface.

Chimie : une fois dans le réservoir, le CO₂ interagit avec l'eau de l'encaissant, se dissout, abaisse le pH en fonction des tampons minéraux présents (typiquement aux alentours de 4,5 pour un aquifère carbonaté à 2000 m de profondeur). L'eau chargée en CO₂ et

acide peut alors démarrer une chaîne de réactions, dans le réservoir mais aussi dans la couverture. Les dissolutions/précipitations minérales modifient alors la porosité, sa structure et donc les propriétés hydrodynamiques de la couverture (perméabilité et diffusion).

C'est ce dernier point que j'ai particulièrement étudié, dans le volet géochimie du projet ANR Géocarbone intégrité. Le projet intégrait des expériences de dégradation en batch sur des échantillons de couverture (Callovo-Oxfordien du site de Saint-Martin de Bossenay) – roche/saumure, roche/saumure/CO₂ en conditions pression température de stockage effectués par les laboratoires du projet : G2R à l'U. Nancy, IFPEN et CEA ([Fleury et al., 2010](#)).

Les expériences ont ensuite été simulées par trois équipes (BRGM, CEA et MINES Paris-Tech) avec des codes différents (PhreeqC/Phast, Crunch, CHESS/HYTEC) sur des simulations de type batch. Ensuite, sur la base des observations et calages (chemins réactionnels) déterminés à l'étape batch, les simulations ont été étendues pour prendre en compte les effets dynamiques à l'interface réservoir-couverture : diffusion, voire drainance faible de saumure contenant du CO₂ dissous.

Les simulations en batch montrent une réactivité rapide des carbonates et sulfates ; cependant, les réactions s'arrêtent avant consommation totale, dès qu'un nouvel équilibre est atteint. La réactivité des minéraux argileux est bien plus lente, et ne permet pas de modifier significativement les propriétés hydrodynamiques du milieu (porosité, perméabilité et diffusion). Les simulations de transport réactif avec HYTEC, en 1D et 2D (voisinage d'une fracture), avec les paramètres les plus réalistes, montrent des fronts d'altération de la l'anhydrite et de la calcite, et une faible précipitation transitoire de dolomite mais avec une profondeur d'altération très limitée : décimétrique seulement après 1 000 ans, Fig. 4.5, ([Lagneau, 2006, 2007, 2008](#)).

Dans une approche de démonstration de sécurité, une analyse de sensibilité a été effectuée sur les paramètres des simulations. En particulier, une simulation a été réalisée en utilisant tous les paramètres les plus pessimistes (maximisation de la diffusion, valeur haute des cinétiques de réaction, ...). Les résultats des différentes équipes de simulation convergent sur leurs conclusions : une avancée très faible des fronts de réaction, inférieure à 10 m après 10 000 ans dans le scénario le plus défavorable : [Bildstein et al. \(2010\)](#). Ces résultats très rassurants d'un point de vue de la capacité des barrières à maintenir leurs propriétés de confinement sur le très long terme, confirment et prolongent les résultats des expériences en batch.

4.5 Voies de recherche ouvertes

Les résultats d'expériences et de modélisation du projet géocarbone-intégrité convergent vers une bonne confiance dans la durabilité de la couverture face à l'agression chimique constituée par l'injection de CO₂. Cette conclusion doit être nuancée par des phénomènes additionnels non pris en compte dans cette analyse. Ces phénomènes sont aujourd'hui au cours des activités de recherche sur le stockage de CO₂ dans l'équipe.

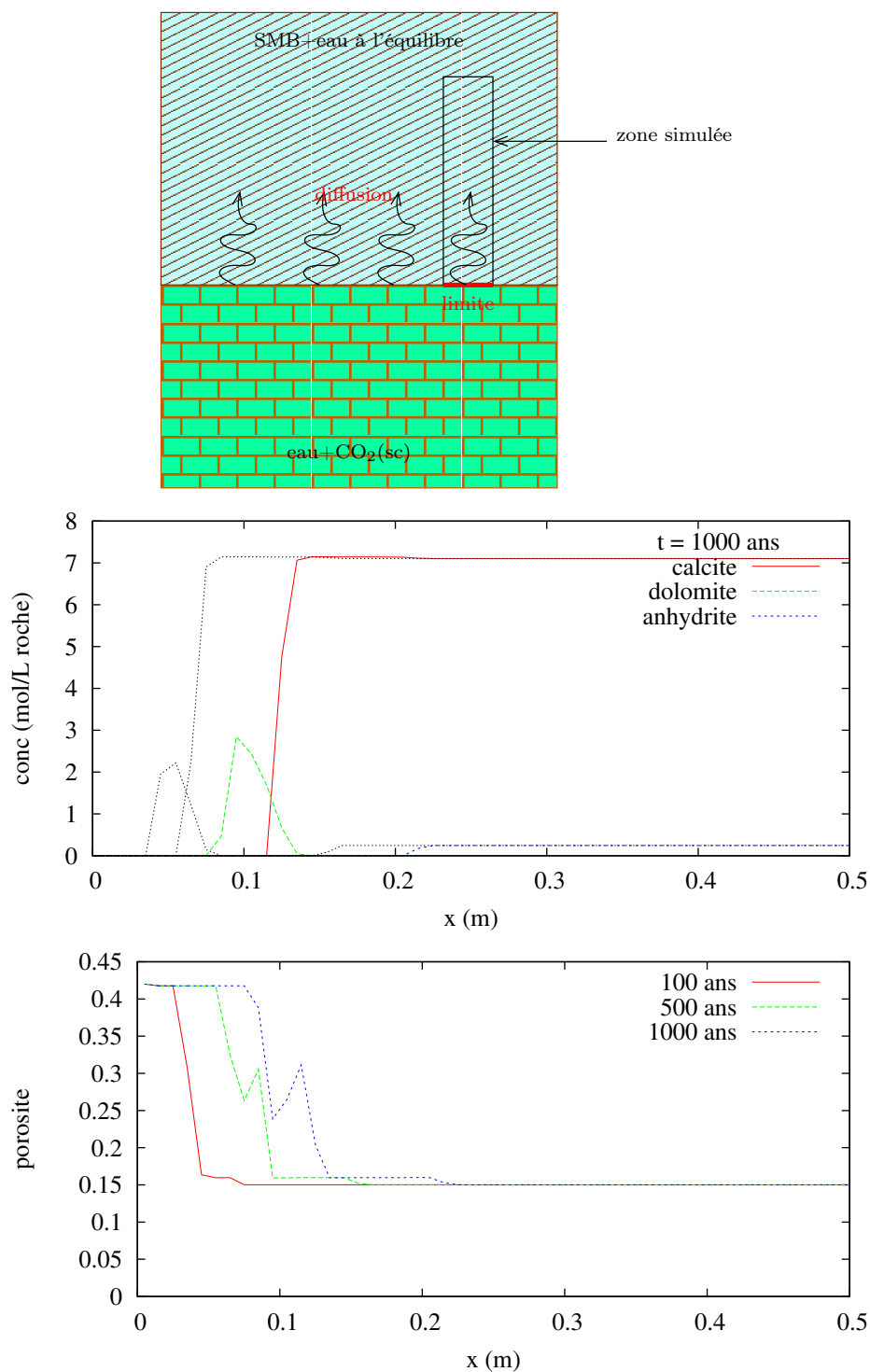


FIGURE 4.5 – Résultat de simulation interaction saumure et CO₂ à l'interface réservoir-couverture : schéma de la zone simulée (en haut), résultats jusqu'à 1 000 ans (au milieu et en bas).

Le premier phénomène est l'impact des hétérogénéités sur l'évolution du système. Ce problème a commencé à être étudié dans l'équipe pendant la thèse de Marco [De Lucia \(2008\)](#). La variabilité spatiale du milieu peut accélérer localement les migrations de fluide et augmenter les taux de réaction. En fonction du type de réaction et de la rétroaction sur le transport, il peut alors se créer des effets de stabilisation (rétroaction négative), ou au contraire des effets d'amplification (rétroaction positive) : dans ce cas, l'intégrité du milieu peut être compromise par la création de chemins préférentiels. Ces travaux sont poursuivis aujourd'hui, sur une application dans le voisinage d'un puits d'injection : dans sa thèse commencée en 2012, Irina Sin étudie les effets couplés chimie, écoulement (biphasique), transport, et l'impact de la variabilité spatiale sur les prédictions des modèles.

Un autre phénomène important est la présence d'impuretés dans le flux de CO₂. Le flux de CO₂ ne sera pas pur (par rationalité économique et énergétique) et contiendra des impuretés de type et de teneur fonctions notamment de la source de CO₂ (centrale thermique charbon, gaz, haut-fourneau) et des procédés de captage. Le flux de CO₂ est ainsi susceptible de contenir pour une source de type combustion : N₂, O₂, Ar à hauteur de quelques pour-cent, mais aussi SO_x, NO_x. Bien que ces impuretés soient par définition faiblement concentrées dans le flux, leur impact est augmenté par leur très forte réactivité (notamment les oxydants puissants dans des réservoirs essentiellement réducteurs). Leurs effets ont été mis en évidence de manière spectaculaire (bien que dans des conditions peu représentatives d'un stockage) par les travaux de thèse de [Renard \(2010\)](#) à Nancy.

Commencés au cours du projet ANR Gaz Annexe, les travaux continuent dans l'équipe : cet aspect constitue maintenant le coeur de l'activité de recherche de Jérôme Corvisier avec notamment la compréhension fine et la simulation des interactions eau-gaz-roche dans des conditions de pression (80-200 bar) et température (100-200 °C) et avec des compositions de gaz (par exemple CO₂, O₂, N₂, H₂O) pertinentes pour cette thématique.

4.6 Ouverture vers l'enseignement

Au cours de ces années, la thématique du stockage géologique a été un formidable outil d'enseignement. En effet, la thématique intéresse d'emblée, pour plusieurs raisons parfois ambivalentes :

- empathie autour de la problématique du réchauffement climatique (surtout après l'emballage médiatique lors de la remise du prix Nobel de la paix au GIEC en 2007) ;
- intérêt pour une technologie en général peu connue voire insoupçonnée chez les étudiants et le grand public ;
- mais à l'inverse une méfiance compréhensible face à une technologie nouvelle, avec un faible retour d'expérience, et des impacts potentiels notamment sur la qualité de l'eau des aquifères ;
- enfin, des amalgames plus ou moins hasardeux avec des risques naturels (accident du lac Nyos) ou industriels (stockage de déchets radioactifs et plus récemment exploitation des gaz de schistes).

Toutes ces raisons créent une curiosité qui peut être exploitée pour aborder de très nombreux domaines des géosciences :

- les aspects ressources lorsqu'on cherche un site en limitant les conflits d'usage et les risques d'accès accidentels à long terme : ressource en eau potable, en chaleur ou en minéraux économiques ;
- les aspects réservoirs : porosité, injectivité, notion de piège structural ;
- l'hydrogéologie, à la fois pour la période d'injection et le suivi long terme ;
- la géochimie lorsqu'on s'intéresse au devenir à long terme du CO_2 et à son interaction avec l'encaissant ;
- la géomécanique ;
- les techniques d'auscultation du sous-sol pour la recherche, la qualification et le monitoring des sites : méthodes géophysiques (sismiques, méthodes électriques, gravimétrie) et géochimique (échantillonnage des majeurs, traces, gaz rares, isotopes dans des aquifères de contrôle ou en surface).

Mais cette thématique suscite des interventions au-delà des aspects techniques et scientifiques des sciences de la Terre. Ainsi, les explications doivent également aborder les aspects réglementaires, la notion capitale d'acceptabilité, la gestion des risques, de méthodes pour conserver la mémoire à long terme d'un site prévu pour fonctionner pendant quelques milliers d'années.

J'ai pu donner des interventions à différents niveaux. D'abord auprès d'étudiants niveau bac+5 (élèves de l'école en option Géosciences ou Exploitation du Sol et du Sous-sol, élèves des masters spécialisés IGE et ENVIM), mais également auprès du grand public (invitation au Réseau Action Climat, invitation pour une séance publique par le maire de Mitry Mory en Seine-et-Marne après l'annonce de projet de stockage dans la commune voisine de Claye-Souilly par Véolia).

L'enseignement s'est également tourné vers l'encadrement d'étudiants : deux masters 2 (hydrogéochimie des réservoirs), deux optionnaires (scellement des puits et aspects réglementaires), quatre masters spécialisés (structure du marché captage stockage, intercomparaison de méthodes de captage et sûreté des stockages). Enfin, j'ai pu encadrer quatre thèses sur le sujet :

- Marco De Lucia : simulation réservoir et impact des hétérogénéités (porosité, perméabilité et minéralogie initiale) y compris dans des situations avec rétroaction de la chimie sur l'écoulement et le transport ;
- Olivier Regnault : réactivité des minéraux des puits déjà évoqué ;
- Claire Gréau : monitoring géochimique par les gaz rares, avec l'étude d'un analogue (Caldeira de Furnas) ;
- Pauline Humez : monitoring géochimique avec des isotopes « indirects » (c'est-à-dire ni ^{13}C , ni ^{18}O).

Enfin, la chaire *Captage, Transport et Stockage de CO_2* , portée par Denis Clodic de MINES ParisTech, a également été un moteur fort d'enseignement. La chaire s'intéresse par construction à tous les aspects de la chaîne captage-stockage de CO_2 : des aspects les plus technologiques de captage, transport et stockage, aux aspects plus économiques et sociétaux : acceptabilité, intégration dans un tissu industriel local, et aspects réglementaires et juri-

diques font également partie du périmètre de la chaire. La chaire est portée par MINES ParisTech et l'université du Havre et s'appuie sur plusieurs de leurs laboratoires (Département Énergie et Procédés, Centre de Géosciences, Centre de gestion des Risques et de Crises à MINES ParisTech) et d'autres instituts (BRGM, Institut Navier, CIRAD). Au cours de ses bientôt cinq années d'existence, elle a permis de financer des thèses et des masters/mastères dans tous ces domaines, ainsi que d'initier des relations avec des structures semblables à l'étranger (NTNU à Trondheim, chaire Stockage de CO₂ au Québec, CIUDEN en Espagne).

En marge de mes responsabilités au sein de la chaire, j'ai été amené à organiser deux séminaires de doctorants (au Havre en 2010 et à Trondheim en 2011), réunissant une vingtaine d'étudiants de la chaire et de NTNU à Trondheim. L'objectif du séminaire était triple :

- communication par l'étudiant de son travail (méthode et objectifs) vers un public scientifique mais pas spécialisé ;
- enseignement en direction des étudiants pour donner une culture de base commune sur l'ensemble de la chaîne captage stockage ;
- discussions interdisciplinaires entre étudiants pour faire émerger des problématiques nouvelles autour de la thématique de la réduction des émissions de gaz à effet de serre : à titre d'exemple la sécurité, la valorisation, ou les méthodes de communication pour obtenir l'adhésion et la coopération entre les parties prenantes.

L'organisation de ces séminaires a été une expérience très riche et particulière, avec la réunion d'étudiants de haut niveau mais de spécialités très variées – énergétique, génie chimique, ingénierie, géologie, sciences sociales, économie – et avec pour challenge de réussir à susciter des points de rencontre entre les différentes approches scientifiques et culturelles.

Chapitre 5

Application à l'exploitation d'uranium par ISR

Ce travail a bénéficié du soutien marqué d'AREVA dans son projet ISR, et notamment l'implication de :

- Valérie Langlais dès le début du projet en 2008 ;
- Amel Rejeb, qui a donné une impulsion supplémentaire en 2012 ;
- Olivier Regnault, qui a fait réellement entrer HYTEC dans la R&D d'Areva Mines et partage cette aventure.

Mon travail sur l'activité exploitation d'uranium par Récupération *in situ* a commencé avec Jean-Michel Schmitt. Il s'agissait alors, en 2003 et 2004, de construire des modèles préliminaires de prévision d'impacts environnementaux pour les futures mines de Tortkuduk et Muyunkum. Après 2008, mon implication dans les projets d'exploitation d'uranium a pris une ampleur plus forte et ciblée sur l'exploitation d'une part et la compréhension des mécanismes de formation du gisement d'autre part.

Ces travaux ont été possibles grâce à la prise en compte de l'hétérogénéité spatiale dans les simulations de transport réactif. Étonnamment pour des outils conçus pour décrire le milieu géologique, la variabilité spatiale a été très largement laissée de côté par les modélisateurs jusque 2005 – sans doute parce que ces outils ont été d'abord utilisés pour étudier le comportement d'interfaces plutôt que de systèmes géologiques (réservoirs, ...). Un travail précurseur a été réalisé par [De Lucia \(2008\)](#), [De Lucia et al. \(2009, 2011\)](#) qui ont étudié de manière systématique l'impact de la variabilité spatiale sur les résultats de simulations de transport réactif.

5.1 Métallogénie

Mon premier essai dans la simulation de la métallogénie concernait les gisements Plomb-Zinc de type Mississippi Valley ([Leach et al., 2005](#)) : elle reposait sur la simulation de

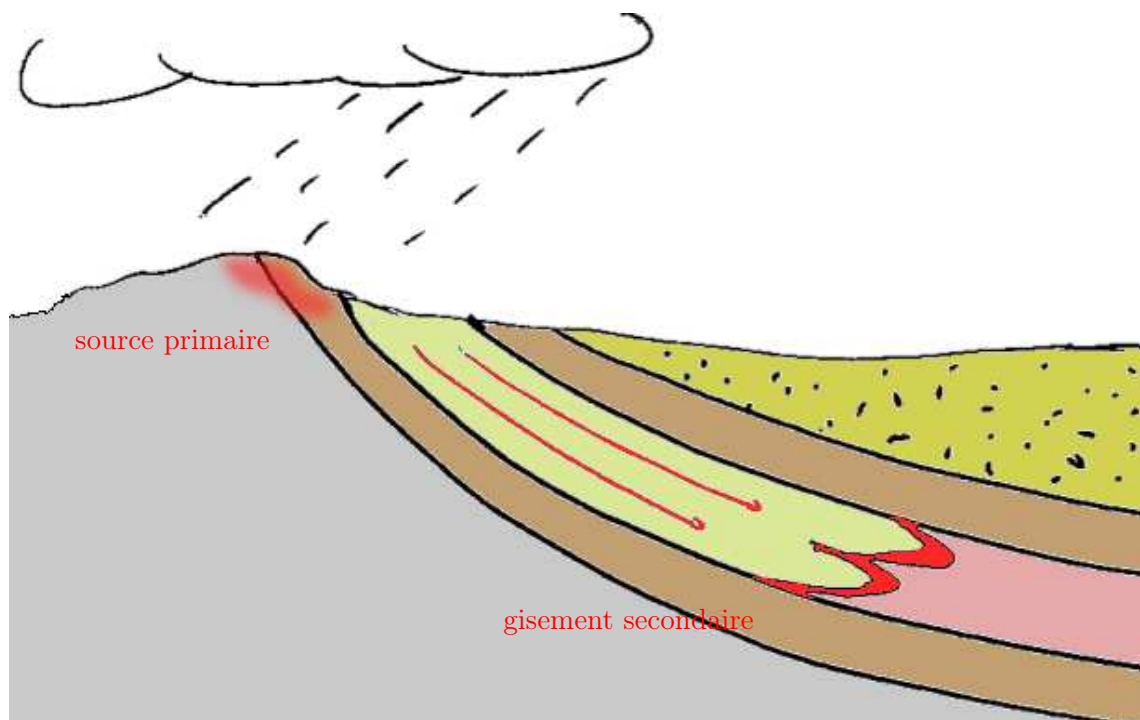


FIGURE 5.1 – Schéma de création d'un gisement de type roll-front : les éléments mobilisés par l'eau de pluie oxydante sont piégés et accumulés au niveau d'un front réducteur mobile, d'après [Hobday and Galloway \(1999\)](#).

différents scénarios de mélange de solutions de température et état rédox différents pour expliquer les précipitations de sulfures. Dans le cas de la formation de roll-front d'uranium, l'approche est différente : c'est le couplage entre processus de transport et chimie à une interface réductrice qui permet la création du gisement.

5.1.1 Principe de la création de roll-front d'uranium

Les gisements d'uranium de type roll-front sont créés par l'accumulation au niveau d'un front réducteur d'uranium transporté sous forme oxydée depuis une source primaire située en amont vers la recharge (Fig. 5.1). L'eau de pluie, oxydante, peut lessiver des dépôts primaires d'uranium et transporter l'uranium sous forme dissoute dans un aquifère : sous sa forme oxydée, l'uranium U(VI) est relativement soluble. En arrivant au niveau d'un front réducteur (par exemple à cause de présence de pyrite ou de matière organique), l'uranium est réduit sous sa forme U(IV), sa solubilité chute très fortement, et l'essentiel de l'uranium précipite. Sur le long terme, l'uranium peut s'accumuler suffisamment pour créer un gisement.

Sous l'effet de l'apport continu d'eau oxydante, le front réducteur est attaqué et se déplace dans l'aquifère. Cependant, les aquifères sont généralement hétérogènes, en raison de leur

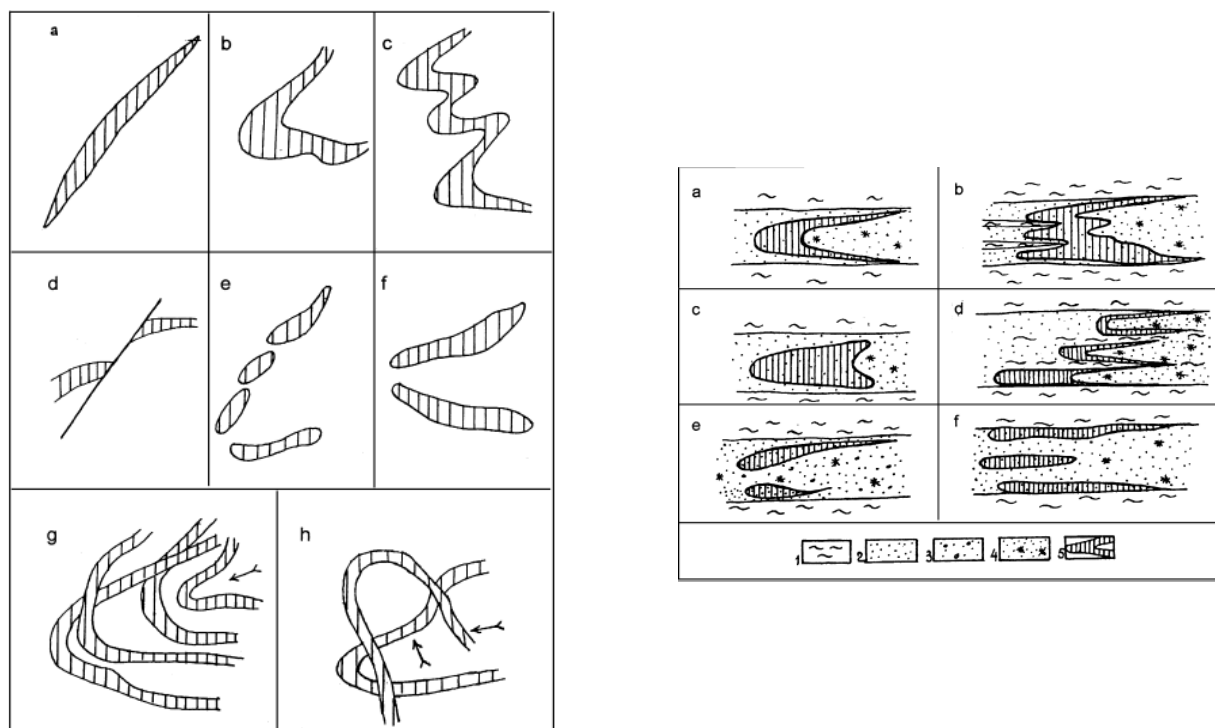


FIGURE 5.2 – Forme typique de gisements de type roll-front : vue de dessus (à gauche), coupe verticale (à droite) – IAEA (2001).

historique de dépôt : notamment hétérogénéité de taille de grains, présence de bancs argileux, variabilité spatiale de la répartition des phases réductrices. Ces hétérogénéités déforment les lignes de courant dans l'aquifère, ralentissent localement la progression du front d'oxydation, ce qui conduit à des formes de roll très complexes (Fig. 5.2).

L'approche est décrite dans [Lagneau et al. \(subm\)](#) (en annexe B.5). Elle consiste à simuler les mécanismes qui ont conduit à la création du gisement. La simulation s'effectue en deux étapes : tout d'abord l'étape de dépôt sédimentaire de l'aquifère, puis dans un deuxième temps la circulation d'eau oxydante et la migration du front.

Dans notre approche, la première étape est réalisée par simulation géostatistique pour déterminer un champ de porosité, perméabilité et éventuellement teneur en minéraux initiaux dans un aquifère initialement réduit. Conformément au scénario du passage d'un front oxydant dans l'aquifère, toutes ces informations peuvent être déduites de l'observation de l'aval d'un gisement de type roll-front, qui n'a pas encore vu passer le front d'oxydation. Pour cette étude, nous nous sommes appuyés sur une simulation 3D sur une grille régulière $100 \times 100 \times 50$ m avec une approche plurigaussienne. La fonction de Gauss sous-jacente est caractérisée par un modèle de variogramme cubique, de portées 80, 100 et 70 m suivant les axes x, y et z respectivement. Les valeurs sont tronquées pour obtenir trois lithofaciès : sables fins, moyens et grossiers. Un quatrième faciès, imperméable, représente le toit et le mur de l'aquifère. Nous affectons des porosités et perméabilités homogènes au sein de

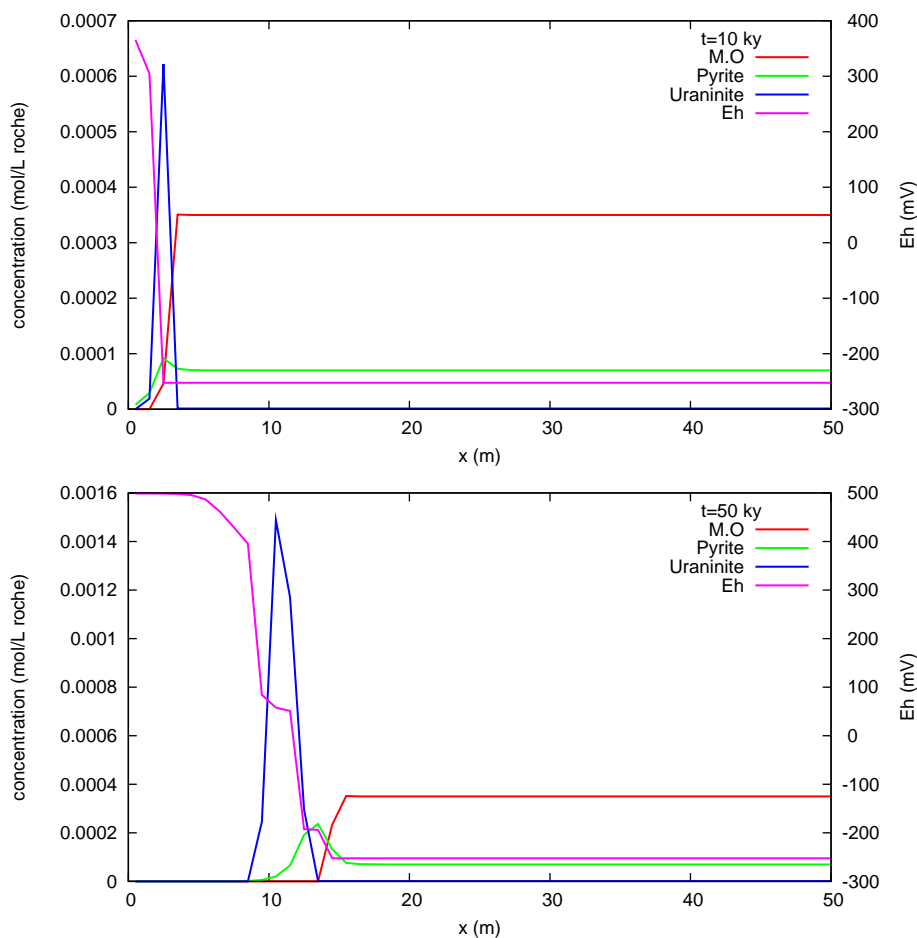


FIGURE 5.3 – Oxydation de l'aquifère réduit avec contrôle cinétique.

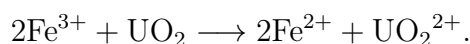
chaque faciès.

Sur la base de cet état initial, il est maintenant possible de simuler la progression d'un front d'oxydation (et le comportement de l'uranium apporté par l'aquifère). Comme pour l'étape précédente, la minéralogie initiale de l'aquifère réduit est déterminée d'après les observations actuelles dans la partie aval, réduite.

5.1.2 Simulations 1D

Les simulations réalisées d'abord en 1D mettent en évidence la progression du front de réaction, avec une succession de réactions : Fig. 5.3 On trouve ainsi schématiquement de la gauche vers la droite une succession de fronts (Fig. 5.4).

- L'eau oxydante, chargée en Fe(III) et U(VI) rencontre le front d'uraninite : l'uraninite est oxydée, se dissout et l'U(VI) libéré se propage vers l'aval du système :



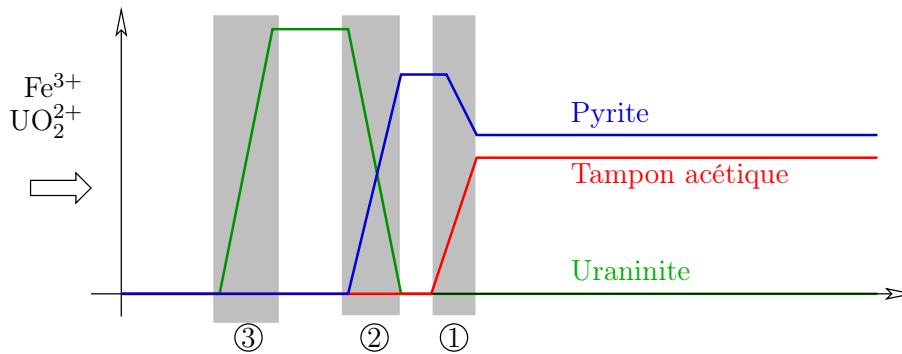
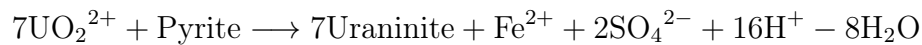


FIGURE 5.4 – Schéma synthétique de la succession des fronts dans le fonctionnement dynamique du roll : 1. oxydation du tampon acétique, réduction du sulfate et précipitation de pyrite ; 2. oxydation de la pyrite, réduction de l’U(IV) et précipitation d’uraninite ; 3. oxydation de l’U(IV) par le Fe(III) et redissolution de l’uraninite.

Le front d’uraninite est ainsi déplacé vers l’aval.

- Plus loin dans la colonne, l’U(VI) dissous (uranium de l’aquifère et uranium mobilisé à l’amont du front) rencontre le front de pyrite : la pyrite est oxydée et l’U(VI) est réduit en U(IV) qui précipite :



cette réaction libère également du Fe(II) et du sulfate qui se propage vers l’aval du système ;

- lorsque le sulfate rencontre le front de matière organique, il est réduit : de la pyrite précipite et la matière organique est réduite :



Cette succession de réactions permet ainsi la formation d’une zone transitoire très enrichie en uraninite (provenant de l’U(VI) apporté par la solution oxydante et aussi pour partie de la reconcentration de l’uraninite du fond géochimique), ainsi que d’une zone enrichie transitoire en pyrite.

Cette succession de fronts, partiellement recouverts, est observée sur les profils réels de roll-front.

5.1.3 Simulations 2D

Les simulations 1D ont été prolongées en 2D, en tenant compte de l’hétérogénéité du milieu. On retrouve dans ces simulations la migration et la concentration d’un front d’uranium : Fig. 5.5. De manière intéressante, le front est dévié par l’hétérogénéité locale du champ de vitesse. On trouve ainsi des figures dans lesquelles la propagation locale du front est fortement déviée par rapport à la direction générale de l’aquifère, voir des zones de lacune du front.

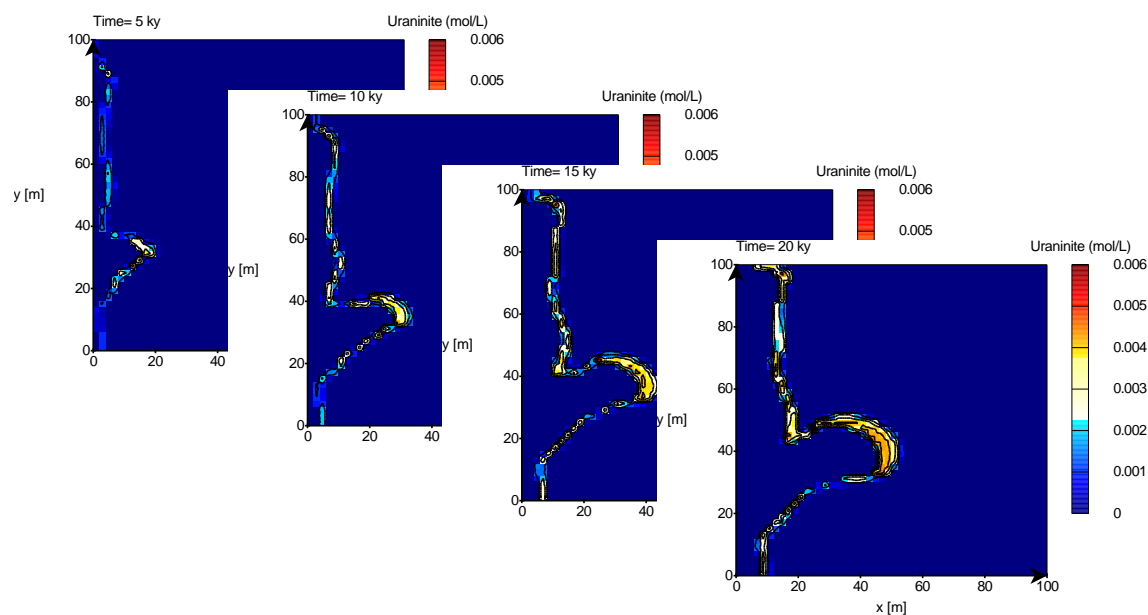


FIGURE 5.5 – Modélisation de la dynamique d'un roll-front d'uranium dans un aquifère hétérogène.

Ces figures sont typiques d'observations de roll-front actuels.

5.1.4 Poursuite des travaux

Les travaux se poursuivent pour affiner la description du roll-front. Les simulations ont mis en évidence l'importance de la teneur en oxydant dans la solution apportée par l'aquifère amont. Cependant, les valeurs réalistes de teneur en oxydant (essentiellement Fe^{3+} très peu soluble à pH intermédiaire) ne sont pas compatibles avec les dynamiques de roll-front. Il est donc indispensable de faire intervenir des oxydants en place, par exemple du Fe(III) diffus dans les argiles, y compris dans la zone réduite. Des simulations ont été menées en ce sens, contraintes par des données de site, qui montrent que cette approche est réaliste.

Pour le futur, il est envisagé d'augmenter la complexité des réactions décrites dans le roll-front, en prenant en compte le rôle des mineurs. L'intérêt est double : il s'agit d'une part de fournir une observable supplémentaire qui contraindra plus finement la qualité de la modélisation, d'autre part elle peut donner des indications intéressantes à un exploitant par exemple sur les teneur en éléments secondaires potentiellement valorisables en co-produits.

5.2 Exploitation par Récupération *in situ*

Les résultats de cette partie, très récents, ne sont pas encore publiés – la publication viendra après l'analyse détaillée des résultats et de l'étude de sensibilité.

L'exploitation d'uranium par récupération *in situ* consiste à injecter par un ensemble de puits un fluide au sein du gisement pour dissoudre le minéral ciblé et à produire le jus enrichi par un deuxième ensemble de puits avant d'extraire l'élément visé dans une usine de séparation. La technique est particulièrement adaptée pour les gisements étendus, profonds et de faible teneur situés dans des aquifères confinés.

Les travaux de simulation au laboratoire ont commencé durant la thèse de Nos (2011). La démarche, basée sur des allers-retours entre données de terrain (exploitation) et simulation, a permis de clarifier la contribution des différentes réactions dans la production d'uranium. La thèse a également démontré, à l'échelle d'une cellule de production, l'importance de l'hétérogénéité du milieu sur la production d'uranium.

Depuis, les recherches sont poursuivies pour améliorer la description d'un champ de production. Il s'agit d'une part d'améliorer la description du système géochimique afin de prendre en compte tous les éléments qui contrôlent les interactions entre la solution acide et l'encaissant, d'autre part d'être en mesure de simuler des ensembles suffisamment grands pour qu'ils puissent être comparés à des données de site. Les travaux s'appuient sur un site en exploitation au Kazakhstan.

5.2.1 Modèle géochimique

L'analyse géochimique du problème repose sur les données de caractérisation de site disponibles et sur les historiques de production (solution d'injection, jus de production). Un premier modèle complet a été construit, utilisant l'ensemble des minéraux identifiés sur le site et des réactions de surface. Ensuite, l'effet de chaque réaction a été hiérarchisé, afin de déterminer les réactions prépondérantes dans l'évolution du système. Cela a permis de mettre au point un modèle géochimique restreint (pour que les calculs tournent en un temps raisonnable) mais suffisamment riche pour expliquer et reproduire les observations sur site.

Ce modèle simule les trois faciès géochimiques du site, caractéristiques de gisements de type roll-front :

- faciès oxydé, faiblement minéralisé ;
- faciès minéralisé, riche en uraninite ;
- faciès réduit, de composition minéralogique proche de celle de la zone minéralisée, mais sans uraninite.

La minéralogie initiale est donnée au Tab. 5.1.

Les réactions en cause montrent l'importance du Fe^{3+} en solution pour oxyder l'uraninite en UO_2^{2+} . Ce Fe^{3+} vient d'une part de la solution d'injection, d'autre part de la mise en solution de goethite dans les parties oxydées du gisement. Les fortes concentrations en Fe^{3+} dissous ne sont possibles qu'à très bas pH, d'où l'importance de maintenir un pH très bas par l'exploitant. En outre, la remontée du pH favorise la précipitation de phases secondaires (sulfate de fer – jarosite, ou d'alumine – alunite, jurbanite) susceptibles de colmater le milieu ou les dispositifs techniques (puits, pompes).

En raison des tampons présents dans le système (essentiellement calcite et argiles), l'acide

TABLEAU 5.1 – caption

Minéraux	zone oxydée	zone réduite	zone minéralisée
Cristobalite(alpha)	3980 g/L	5002 g/L	5002 g/L
Montmor-Mg	145	185	185
Kaolinite	575	120	120
Calcite	–	5.2	5.2
	–	(2.5 wg‰)	(2.5 wg‰)
Uraninite	–	–	3.07
Goethite	0.55 g/L (0.3 à 1.1 wg‰)	–	–
		–	–
pH	6.8	6.32	6.32
Eh	100 mV	-128 mV	-128 mV

est consommé au cours de la migration des solutions des injecteurs vers les producteurs. Malgré le recyclage des solutions, un apport continu d'acide sulfurique concentré est ainsi nécessaire pour maintenir le pH à un niveau nécessaire pour l'exploitation.

5.2.2 Modèle géométrique

Pour la description de l'hétérogénéité, on s'appuie sur des modèles géologiques du gisement : simulation en faciès (oxydé, minéralisé, réduit) et simulation de teneurs (uranium dans la zone minéralisée). Les simulations de transport réactif, prenant en compte l'hétérogénéité, n'ont de sens que si la discrétisation est adaptée à la taille de l'hétérogénéité considérée et du système physique qu'on souhaite représenter. Dans notre cas, nous nous appuyons sur des mailles de taille $5 \times 5 \times 1$ m, pour un domaine de $300 \times 330 \times 34$ m qui recouvre un bloc de production (ici, 8 cellules hexagonales d'injecteurs avec producteur au centre). À ce titre, les progrès réalisés dans le code HYTEC (critère de convergence, parallélisme), ainsi qu'en puissance de calcul, ont permis de faire un bond quantitatif dans les tailles de domaines accessibles à la simulation : Tab. 5.2.

5.2.3 Simulation de gisement

La chaîne de simulation a été appliquée sur un exemple de bloc bien renseigné dans le champ. En utilisant le modèle géométrique de faciès et de teneur en uraninite (Fig. 5.6), ainsi que les données de production (débits et composition des solutions injectées dans les différents puits), il a été possible de simuler de manière satisfaisante le comportement du champ.

TABLEAU 5.2 – Évolution des domaines simulés dans les études hétérogénéité au laboratoire ces dernières années.

année	étude	objet	maillage	nb mailles
2008	De Lucia et al.	perméamètre	2D 32×32	1 024
2011	Nos	cellule	3D $30 \times 30 \times 10$	9 000
2013	Lagneau	block	3D $61 \times 66 \times 34$	136 884

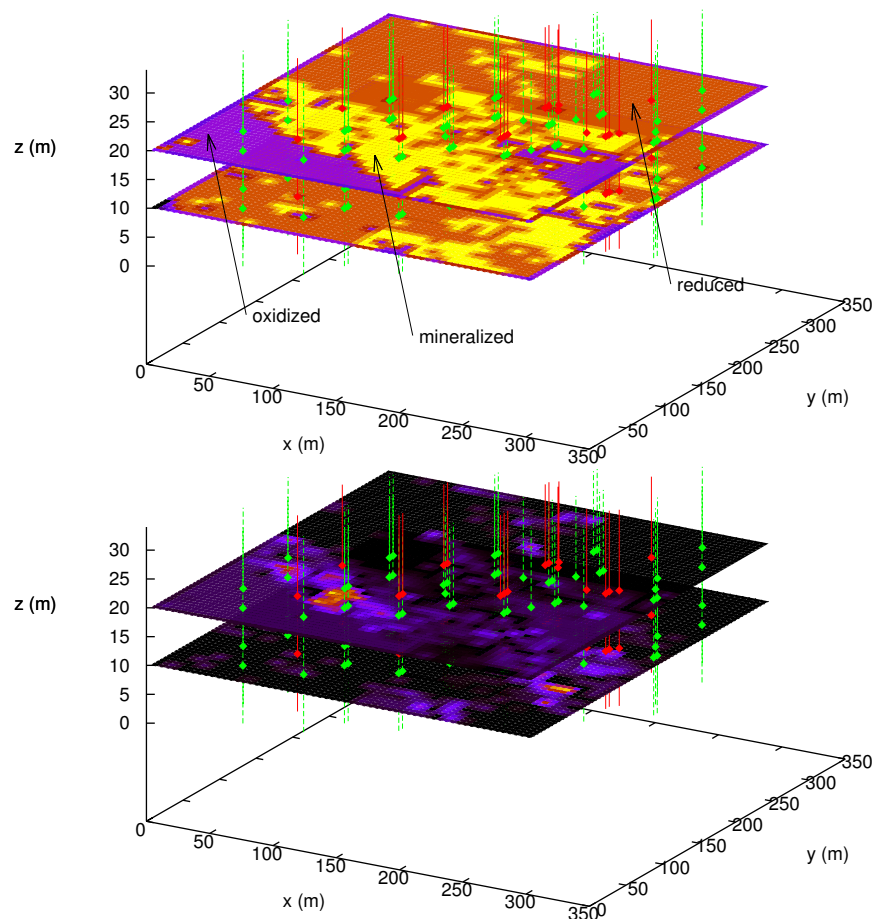


FIGURE 5.6 – Carte de faciès et teneur initiale pour le calcul d'exploitation par ISR. La position des puits est représentée (vert : injecteurs, rouge : producteurs).

Les calculs permettent bien sûr de visualiser les fronts réactifs dans le milieu, pour l'ensemble des espèces présentes dans le système (Fig. 5.7). En observant les concentrations et flux à travers les puits producteurs, il est également possible de comparer les résultats de simulation aux données de terrain : Fig. 5.8. De manière intéressante, seule deux variables de calage ont été utilisées pour affiner les résultats de cette simulation : la teneur initiale en goethite (uniforme dans les zones oxydées), la cinétique de réaction de la montmorillonite.

Ces résultats sont intéressants puisqu'ils permettent de mieux comprendre les phénomènes en jeu au cours de l'exploitation du gisement. La simulation complète en ce sens des observations très parcellaires. Les concentrations aux puits producteurs sont systématiquement acquises, mais les indications sur l'évolution de la minéralogie dans le gisement sont pauvres : expériences au laboratoire dans des conditions plus ou moins représentatives du gisement (le minerai s'oxyde très vite après son prélèvement) et éventuels carottés post-exploitation.

Ces simulations peuvent ensuite être utilisées pour améliorer l'exploitation du gisement. à l'aide d'études de sensibilité et de test de scénarios, il est possible de quantifier le rôle relatif de chaque composant du système. Il est alors envisageable d'essayer de modifier les techniques de récupération pour optimiser la durée d'exploitation, le taux de récupération, ou le coûts d'exploitation (rationalisation de l'acidification du milieu).

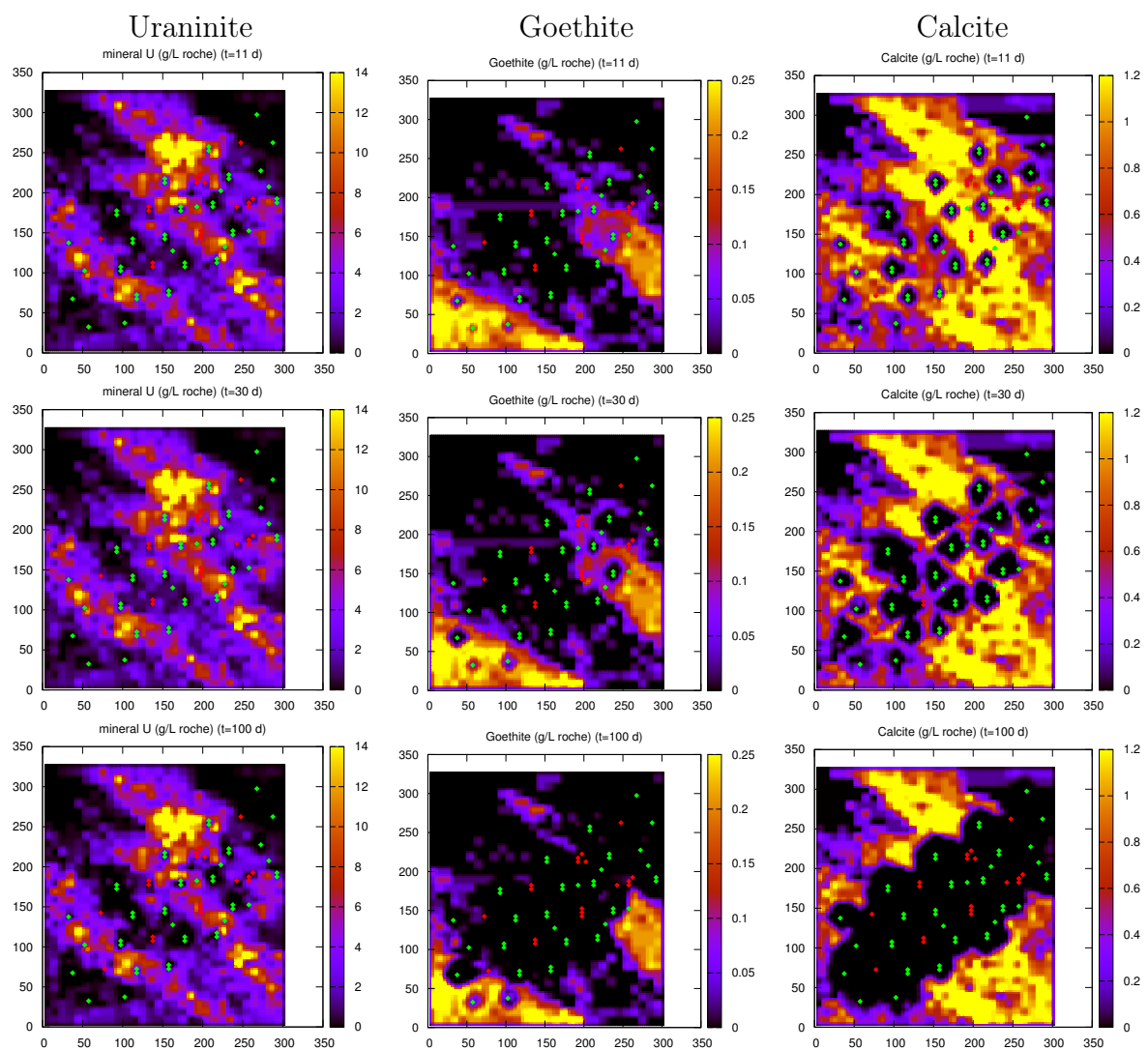


FIGURE 5.7 – Résultat de simulation d'exploitation ISR à 11, 30 et 100 jours : les cartes d'accumulation montrent le déplacement de fronts de dissolution de l'uraninite et de calcite dans le gisement ;

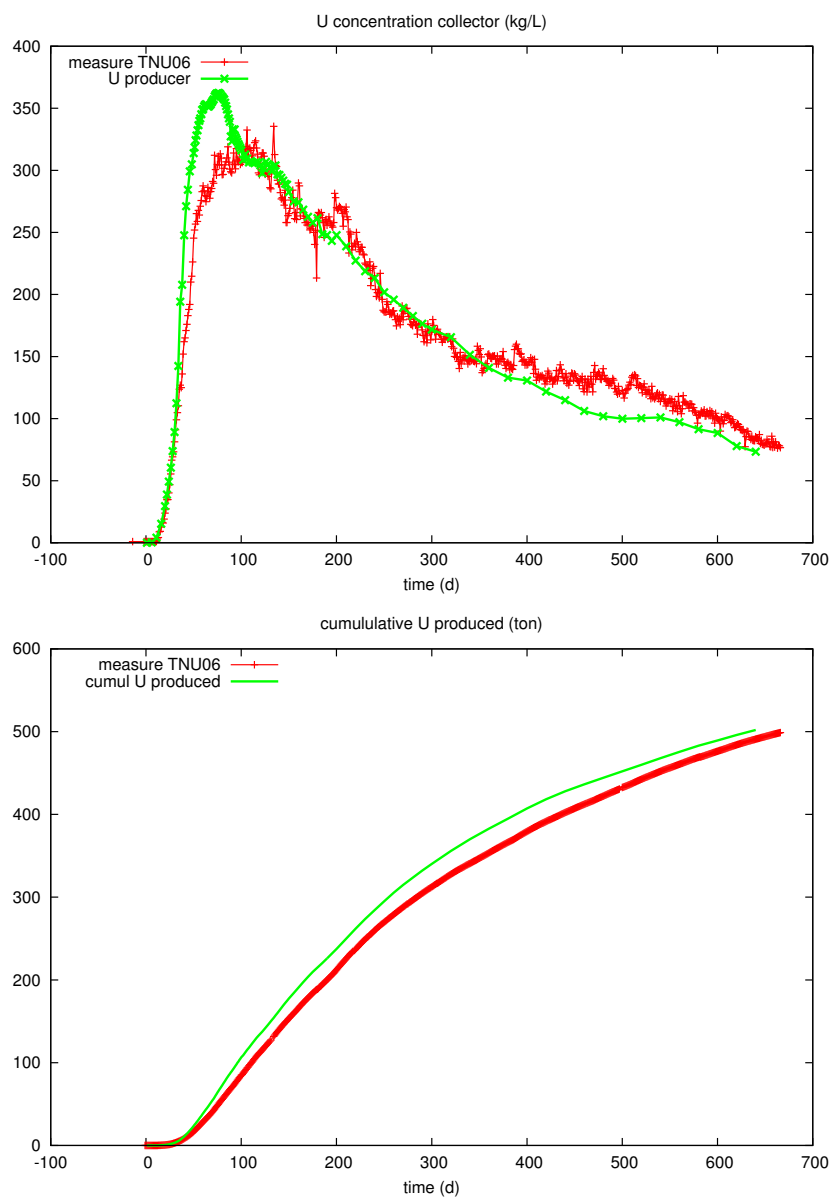


FIGURE 5.8 – Concentration en uranium dans le collecteur des puits producteurs (en haut), tonnage produit (en bas). Les données sont en rouge, les résultats de simulation en vert.

Quatrième partie

Perspectives de recherche

Chapitre 6

Bilan et perspectives

Ce document a été l’occasion de donner un tour d’horizon des actions de recherche que j’ai pu mener depuis mes travaux de thèse. Au cours de ces années, j’ai toujours cherché à équilibrer la part de développement et celle des applications. Mes compétences et mon expérience me mènent naturellement à rechercher à faire progresser les méthodes et les fonctionnalités des codes de transport réactif : fonctions nouvelles, amélioration des algorithmes, et implications sur les couplages.

Cependant, il est important pour moi de ne pas perdre de vue les applications, et ce pour plusieurs raisons. Confronter les codes à des applications concrètes est un moyen idéal de vérifier l’applicabilité des codes : est-ce que les lois sont utiles ou faut-il songer à rechercher des lois plus appliquées ? est-ce que le comportement du code est normal ? est-il optimal ? Toutes ces questions, permettent d’améliorer au final la qualité du code. Évidemment, le retour d’utilisateurs complète cette analyse, mais l’utilisation en direct reste la meilleure manière de tester les fonctionnalités. Au-delà du test des fonctionnalités déjà développées, rechercher à utiliser le code sur des applications nouvelles est aussi une opportunité pour identifier des besoins en terme de modélisation – la double position développeur et utilisateur est ici idéale, puisqu’elle permet rapidement d’identifier si des fonctionnalités souhaitables sont réalistes ou encore hors de portée en terme de concepts de développement ou de puissance de calcul associée.

Ces deux aspects développement et application sont donc naturellement développés dans les perspectives qui suivent.

6.1 Perspectives de développement

L’évolution de ma position au sein de MINES ParisTech change également ma perspective sur mon implication dans le développement. Ma position de chef d’équipe implique naturellement que je m’appuie aujourd’hui sur une équipe de développement. Ainsi, la plupart des perspectives de développement mentionnées ci-après seront de fait prises en charge par les personnes de l’équipe et contribueront, je l’espère, à créer la matière de leurs futures

habilitations à diriger les recherches.

Outre l'amélioration continue des algorithmes, les principales voies dans lesquelles l'équipe souhaite maintenant diriger ses efforts de développement concernent deux domaines.

6.1.1 Transport réactif en régime biphasique

De gros progrès ont déjà été accomplis dans la description de régimes biphasiques dans HYTEC (section 2.3). Ils permettent d'ores et déjà de simuler le transport d'une phase gaz au côté d'une phase aqueuse, et de simuler les interactions entre l'eau, le gaz (dissolution, bilan de masse) et les phases minérales.

Les prochains développements, pris en charge dans l'équipe par Jérôme Corvisier, concernent l'amélioration de la description de gaz réels. L'utilisation de lois thermodynamiques plus complexes (loi cubique type Peng-Robinson) est déjà opérationnelle dans le module CHES et doit maintenant être interfacée avec HYTEC. L'amélioration du module d'écoulement biphasique est également en route, notamment grâce aux travaux de thèse d'Irina Sin.

Les premières applications apporteront leur lot de questionnement. Ces simulations mettront en oeuvre des rétroactions complexes : par exemple la dissolution gaz (éventuellement entretenue par des tampons minéraux) constitue un terme puits de gaz, engendrant une baisse locale de la pression, et en retour un écoulement de gaz, qui soutiendra l'apport de matière. Inversement, les interactions eau-gaz roche peuvent modifier la densité locale des fluides (eau et gaz), ce qui peut créer des circulations de fluide qui amplifient ou au contraire contrarient l'effet précédent. L'analyse de ces cas conduira éventuellement à revoir certains algorithmes pour accélérer (ou simplement permettre) la convergence.

Également, le comportement de l'eau dans les milieux fortement désaturés peut être remis en question : activité de l'eau en fonction de la force ionique (qui peut devenir élevée dans des cas d'évaporation, par exemple par évaporation dans le voisinage d'un puits d'injection de CO₂), mais aussi en fonction de la teneur en eau (par l'intermédiaire de la pression capillaire). Dans les conditions de faibles teneurs en eau, la prise en compte exacte du bilan d'eau devient primordiale : l'impact de l'évaporation et de la consommation ou production par des réactions minérales peut devenir important par rapport à la quantité d'eau disponible. Dans ce cas, l'impact sur le module d'écoulement peut être aussi important : modification du volume ou de la pression d'eau locale. Dans certains cas, la teneur en eau peut être abaissée par ces processus couplés en dessous de la valeur de la saturation résiduelle (saturation minimale atteinte par simple drainage), ce qui pose des problèmes numériques importants pour le module d'écoulement (discontinuité des lois de pression au-delà de cette valeur réputée limite pour les processus d'écoulement).

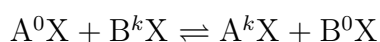
6.1.2 Prise en compte de la spéciation isotopique

Les isotopes stables sont un outil indispensable aujourd'hui en géochimie (par exemple Allegre, 2005). La grande sensibilité des analyses permet d'affiner notre compréhension des chemins réactionnels, de mettre en évidence des réactions inattendues ainsi que de

quantifier les réactions sur les mineurs ou les traces. En outre, la « fossilisation » d'isotopes dans des minéraux permet de quantifier des paléo-circulations de fluides par l'analyse des isotopes dans des minéraux : par exemple ^{13}C et ^{18}O dans les carbonates de remplissage de fracture.

Le fractionnement isotopique constitue à ce titre une des difficultés, mais aussi une richesse, pour la compréhension des systèmes. Bien que le comportement chimique de deux isotopes soit réputé identique (car leur cortège électronique est identique), les différences de masse entre isotopes d'un même élément induisent des différences dans l'énergie nécessaire pour tous les processus physiques (évaporation) ou chimiques (précipitation, complexation) dans lesquels ils sont impliqués ; ce fractionnement est d'autant plus significative relativement que l'élément est léger. Il s'ensuit une faible différence de réactivité, décrite généralement par des coefficients de fractionnement.

Pour une réaction d'échange entre un isotope de référence ^0X et un second isotope ^kX du même élément X :



le coefficient de fractionnement s'écrit :

$${}^k\alpha_{AX/BX} = \frac{[\text{A}^k\text{X}] \cdot [\text{B}^0\text{X}]}{[\text{A}^0\text{X}] \cdot [\text{B}^k\text{X}]}$$

Ce coefficient de fractionnement est établi pour une espèce (X), une réaction (l'équilibre entre AX et BX) et pour un isotope (^kX) par rapport à une référence (^0X). Des bases de données sur le fractionnement de nombreux isotopes et pour de très nombreuses réactions ont déjà été établies dans la littérature. Elles servent essentiellement aujourd'hui à interpréter quantitativement des mesures.

Néanmoins, il est possible d'aller plus loin, en intégrant la spéciation isotopique dans un code de spéciation géochimique et son couplage avec le transport. Cette fonctionnalité n'est pas encore disponible à l'heure actuelle dans les codes géochimie généralistes. Des développements sont actuellement en cours, portés par Caroline de Dieuleveult pour inclure cette phénoménologie dans CHESSE et HYTEC. En pratique, cela consiste à introduire le concept d'isotope en parallèle du concept de composante de base, et de coupler séquentiellement spéciation chimique puis fractionnement isotopique. Ce schéma simple vu de loin est compliqué par l'isotope de référence qui peut être variable suivant la position dans la simulation, et par la gestion de composantes de base pouvant contenir plusieurs isotopes (par exemple HCO_3^-).

Les applications potentielles sont particulièrement attirantes. Elles permettraient de reprendre une masse considérable de données de la littérature en ajoutant un degré de quantification : en intégrant une quantification des migration de fluides (d'eau, de gaz), et une gestion efficace des couplages (systèmes réactifs complexes, compétitions entre espèces dérivées). De manière plus prospective, ce module a le potentiel de compléter les analyses terrain, par exemple dans une optique de monitoring ([Humez et al., 2013](#); [Gréau et al., prep](#)) ou d'identification de paléo-circulation (création et cicatrisation de fractures).

Enfin, il est déjà établi que la compréhension de métallogénie peut bénéficier des possibilités de quantification offertes par la modélisation du transport réactif ([Leach et al., 2005](#);

Lagneau et al., [subm](#)). Cependant, la qualité des modélisations se heurte parfois à la difficulté de calibrer certaines réactions mal connues, en particulier pour les mineurs et les traces. L'utilisation de données de terrain additionnelles, par exemple le fractionnement de certaines espèces au sein de la minéralisation (par exemple isotopes du soufre dans la pyrite), peut permettre de mieux calibrer les modèles et donner plus de confiance dans leurs capacités de prédiction.

6.2 Perspectives d'application

Au-delà des développements de code dans lesquels je reste impliqués, je souhaite développer des applications novatrices du transport réactif. Un domaine d'application intéressant est le domaine de l'exploitation minière, et ce à plusieurs titres : le nombre de chantiers à ouvrir dans un domaine dans lequel le transport réactif reste encore sous-exploité, un domaine très dynamique soutenu par l'industrie dans un contexte de forte croissance des prix des matières et par la tutelle inquiète des tensions sur l'approvisionnement en certaines matières.

Pour cela, je compte m'appuyer sur l'expertise que j'ai pu développer dans l'unité ces dernières années.

Génétique des roll-fronts d'uranium : les mécanismes de base sont bien identifiés, la vitesse relative des fronts (dissolution de la matière organique, transitoire de précipitation de pyrite, précipitation d'uraninite) doit encore être précisée. Des incertitudes subsistent sur l'origine de l'oxydant : importance du Fe(III) dans les argiles détritiques du milieu et mécanismes réactionnels permettant sa mobilisation. La détermination fine des argiles dans la zone réduite, et leur teneur en Fe(III) apporteront ainsi des éléments déterminants pour poursuivre l'analyse.

En outre, de nouvelles données issues de l'exploitant (échantillonnage sur un profil recoupant le roll-front, analyse des isotopes du soufre) ouvrent des perspectives de validation et de calage du modèle, y compris à l'aide du module isotopes en cours de développement.

Exploitation d'uranium par lixiviation *in situ* : poursuite de la compréhension des mécanismes et de la quantification des flux, quantification de l'impact de l'hétérogénéité, et estimation du degré de confiance dans des prévisions en aveugle de l'exploitation. L'intégration de données nouvelles doit également permettre de faire progresser à la fois la compréhension des mécanismes en oeuvre et la robustesse des modèles quantitatifs associés : utilisation de données fines de minéralogie initiale, intégration de données issues de carottes post-exploitation, mais aussi analyse des données de mineurs dans les jus de production. Si les réactions susceptibles de tamponner le pH sont bien identifiées (dissolution de carbonates, d'argiles, réactions de surface sur les argiles), leur importance relative est aujourd'hui difficile à estimer en raison de cinétiques mal calibrées.

Lixiviation en tas : la mise en oeuvre de simulations de lixiviation en tas pour l'uranium a pu mettre en évidence l'importance du contrôle par un transport complexe, avec des

écoulements en milieu non-saturé (et parfois fortement désaturé pour une exploitation en climat aride) et deux composantes pour le transport, une composante advective le long de chemins préférentiels, et une composante diffusive dans le reste de la matrice. Le rôle de l'agglomération (traitement du minerai broyé à l'acide concentré avant la constitution du tas), du transport de l'oxygène dans le tas sont des mécanismes qui viennent compliquer l'analyse.

Enfin, les exploitants se tournent de plus en plus vers la biolixiviation (pour le cuivre, le nickel). Les codes de transport réactif ont là aussi leur rôle à jouer pour aider au changement d'échelle entre la détermination des cinétiques bactériennes généralement en batch et la dynamique dans des tas de taille et d'hétérogénéité granulométrique variées. Les modèles peuvent alors apporter des réponses quantitatives sur les mécanismes limitants : disponibilité de l'eau, de l'oxygène, de nutriments complémentaires, effets de température, ...

Enfin, toutes les méthodes et modèles développés autour de l'exploitation peuvent être facilement convertis pour l'analyse d'impact des exploitations : les mécanismes de base sont les mêmes (avec des dynamiques beaucoup plus lentes), la constitution de l'étude initial post-exploitation est un sous-produit des modélisations d'exploitation (pour la lixiviation in situ, la lixiviation en tas), ce qui permet une transposition très facile des modèles. Ici encore, l'analyse quantitative peut aider à déterminer les mécanismes prépondérants, dimensionner les temps caractéristiques de mobilisation, migration et piégeage des éléments toxiques. Dans les cas les plus favorables, en fonction de l'environnement géochimique des versées, les modèles peuvent servir de base de démonstration des capacités d'atténuation naturelle de l'environnement du gisement.

Les contacts de l'équipe et du centre avec des exploitants (U bien sûr, mais aussi Cu, Li, Ni) ouvrent des perspectives pour espérer pouvoir utiliser des données de base pour la construction des modèles.

6.3 Conclusion générale

Le milieu du transport réactif est un domaine très actif aujourd'hui. Les recherches portent à la fois sur le développement de nouveaux couplages et la mise au point d'algorithmes toujours plus performants. Le couplage avec la mécanique est un exemple de verrou qui résiste encore aux tentatives : bien que les outils existent indépendamment pour le couplage THM (thermo-hydro-mécanique) et THC (thermo-hydro-chimie), le couplage mécanique-chimie pose des problèmes de fond : différence d'échelles pertinentes, taille des domaines (quelques dizaines de milliers de mailles sont encore un seuil haut pour la modélisation transport-chimie), prise en compte de la dimension temporelle. Côté algorithmes, la question n'est toujours pas tranchée entre les approches séquentielles et les approches globales.

Côté applications, le transport réactif a trouvé sa place dans de nombreux domaines : il est ainsi devenu un outil de référence pour les calculs de prévision du comportement à long terme des stockages de déchets radioactifs. De la même manière, très tôt le stockage de CO₂ a fait appel au transport réactif pour tester le comportement à long terme des

couvertures (Gaus et al., 2005). L'analyse des impacts environnementaux de stockages ou de verses (drainage acide) s'appuie également fortement sur les simulations de transport réactif. Mais de nombreux autres domaines n'ont pas encore identifié le potentiel de ce type de simulations (par exemple l'optimisation d'exploitation minière déjà mentionnée) ce qui ouvre de très belles perspectives d'innovation pour notre thématique.

Bibliographie

- Adler, P. M. and J. F. Thovert (1998). Real porous media : local geometry and macroscopic properties. *American Society of mechanical engineers* 51, 537–585.
- Allegre, C. (2005). *Geologie isotopique*. edition Belin.
- Altevogt, A., D. Rolston, and S. Whitaker (2003). New equations for binary gas transport in porous media, part 1 : equation development. *Advances in Water Resources* 26, 695–715.
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American institute of mining engineers* 146, 54–61.
- Aurenhammer, F. (1991). Voronoi diagrams – a survey of a fundamental geometric data structure. *ACM computing surveys* 23, 345–405.
- Barry, D., C. Miller, Culligan-Hensley, and P.J. (1996). Temporal discretisation errors in non-iterative split-operator approaches to solving chemical reaction/groundwater transport models. *Contaminant Hydrology* 22, 1–17.
- Bastian, P. (1999). Numerical computation of multiphase flows in porous media. Habilitation thesis, Technischen Fakultät der Christian–Albrechts–Universität Kiel.
- Bateman, K., P. Coombs, D. J. Noy, M. Pearce, P. Wetton, A. Haworth, and C. Linklater (1999). *Experimental simulation of the alkaline disturbed zone around a cementitious radioactive waste repository : numerical modelling and column experiments*, Volume 157. The geological Society of London.
- Bildstein, O., C. Kervévan, V. Lagneau, P. Delaplace, A. Crédoz, P. Audigane, E. Perfetti, and M. Jullien (2010). Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage : evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. *Oil & Gas Science and Technology* 65, 485–502.
- Bonnaud, E. (2012). *Hétérogénéités compositionnelles dans les réservoirs de gaz acides. Compréhension et modélisation du rôle d'un aquifère actif*. Ph. D. thesis, MINES Paris-Tech. 121 p.

- Bonnaud, E., D. Dessort, V. Lagneau, and P. Chiquet (2012). A scenario for the creation of h2s heterogeneities in acid gas reservoirs in contact with an active aquifer : a simulation study. In *ADIPEC 2012*, Abu Dhabi, United Arab Emirates.
- Bonnaud, E., V. Lagneau, D. Dessort, P. Chiquet, F. Montel, C. Pabian-Goyheneche, and H. Zhou (2011). Role of hydrodynamism in compositional heterogeneities in acid gas reservoir. In *Society of Petroleum Engineers - 73rd European Association of Geoscientists and Engineers Conference and Exhibition 2011*, pp. 2412–2416.
- Bouc, O., H. Fabriol, E. Brosse, F. Kalaydjian, R. Farret, P. Gombert, P. Berest, V. Lagneau, J.-M. Perreira, and T. Fen-Chong (2011). Lignes de conduite pour la sécurité d'un site de stockage géologique de CO₂. rapport BRGM/RP-60369-FR. 173 p.
- Brener, U. (1998). Geochemical modelling of repository systems : limitations of the thermodynamic approach. *Radiochimica acta* 82, 423–428.
- Brooks, R. and A. Corey (1964). Hydraulic properties of porous media. Hydrology Paper No. 3, Civil Engineering Dep., Colorado State Univ., Fort Collins, Colo.
- Bénard, A., J. Rose, J.-L. Hazemann, O. Proux, L. Trotignon, D. Borschneck, A. Nonat, L. Chateau, and J.-Y. Bottero (2009). Modelling of pb release during portland cement alteration. *Advances in Cement Research* 21, 1–10.
- Carrayrou, J., J. Hoffmann, P. Knabner, S. Kräutle, S. de Dieuleveult, J. Erhel, J. van der Lee, V. Lagneau, K. Mayer, and K. MacQuarrie (2010). Comparison of numerical methods for simulating strongly nonlinear and heterogeneous reactive transport problems — the momas benchmark case. *Computational Geosciences* 14, 483–502.
- Carrayrou, J. and V. Lagneau (2007). The reactive transport benchmark proposed by gdr momas : Presentation and first results. In *EUROTHERM 81, Reactive Heat Transfer in Porous Media*, Albi, France.
- Carrayrou, J., R. Mosé, and P. Behra (2004). Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *Journal of Contaminant Hydrology* 68, 239–268.
- Celia, M. A., E. T. Bouloutas, and R. L. Zarba (1990). A general mass-conservative numerical solution for the unsaturated flow equation. *Water resources research* 26, 1483–1496.
- Chavent, G. and J. Jaffré (1978). *Mathematical models and finite elements for reservoir simulation*. North Holland.
- Chiquet, P., D. Broseta, and S. Thibeau (2007). Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide. *Geofluids* 7, 112–122.
- Chiquet, P., J.-L. Daridon, D. Broseta, and S. Thibeau (2007). CO₂/water interfacial tensions under the pressure and temperature conditions of geological storage. *Energy Conversion and Management* 48, 736–744.

- Chowdiah, V. and G. Foutch (2003). Binary liquid-phase mass transport in mixed-bed ion exchange at low solute concentration. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 1485–1494.
- Cochepin, B., L. Trotignon, O. Bildstein, C. Steefel, V. Lagneau, and J. van der Lee (2008). Approaches to modeling coupled flow and reaction in a 2-d cementation experiment. *Advances in Water Resources* 31, 1540–1551.
- Corvisier, J., E. Bonnaud, and V. Lagneau (2012). Tackling water/gas/rock interactions for reactive transport codes – an insight into the CHES/HYTEC codes. In *proceedings Geofluids VII*, Rueil-Malmaison, France.
- Coudrain-Ribstein, A. and F. Morel (1987). Modélisation du transfert d'éléments majeurs réactifs dans un champ de température variable : méthodologie et exemples simples. *Bulletin Société Géologique de France* 8, 1009–1017.
- Danckwerts, P. V. (1953). Continuous flow systems, distribution of residence times. *Chemical engineering science* 2, 1–13.
- Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Paris : Victor Dalmont. annexe D.
- de Dieuleveult, C., M. Bachet, and V. Lagneau (*in prep*). OPTIPUR : a reactive transport approach to purification of power plant water by ion exchange.
- de Dieuleveult, C., J. Erhel, and M. Kern (2009). A global strategy for solving reactive transport equations. *Journal of Computational Physics* 228, 6395–6410.
- De Lucia, M. (2008). *Influenza della variabilità spaziale sul trasporto reattivo – Influence de la variabilité spatiale sur le transport réactif*. Ph. D. thesis, Università di Bologna – MINES ParisTech. p.
- De Lucia, M., V. de Fouquet, Ch. and Lagneau, and R. Bruno (2009). Equivalent block transmissivity in an irregular 2d polygonal grid for one-phase flow : a sensitivity analysis. *Comptes-Rendus Géosciences* 341, 327–338.
- De Lucia, M., V. Lagneau, and R. de Fouquet, Ch. and Bruno (2011). The influence of spatial variability on 2d reactive transport simulations. *Comptes-Rendus Géosciences* 343, 406–416.
- De Windt, L. (2011). Modélisation de la durabilité des géomatériaux et du transfert de polluants en valorisation ou stockage de déchets industriels et radioactifs. Habilitation à diriger les recherches. 141 p.
- De Windt, L., A. Burnol, P. Montarnal, and J. van der Lee (2003). Intercomparison of reactive transport models applied to UO₂ oxidative dissolution and uranium migration. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 303–312.

- De Windt, L., D. Dabo, S. Lidelöw, R. Badreddine, and A. Lagerkvist (2011). Mswi bottom ash used as basement at two pilot-scale roads : Comparison of leachate chemistry and reactive transport modeling. *Waste Management* 31, 267–280.
- De Windt, L., S. Leclercq, and J. van der Lee (2006). Assessing the durability of nuclear glass with respect to silica controlling processes in a clayey underground disposal. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 932, 313–320.
- De Windt, L., D. Pellegrini, and J. Van Der Lee (2004). Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration. *Journal of Contaminant Hydrology* 68, 165–182.
- De Windt, L., H. Schneider, C. Ferry, H. Catalette, V. Lagneau, C. Poinssot, A. Poulesquen, and C. Jegou (2006). Modelling spent nuclear fuel alteration and radionuclide migration in disposal conditions. *Radiochimica Acta* 94, 787–794.
- De Windt, L., J. van der Lee, and J.-M. Schmitt (2005). Modélisation en géochimie des eaux. concepts et applications aux problèmes d’environnement. Techniques de l’Ingénieur AF6530.
- Debure, M., P. Frugier, L. De Windt, and S. Gin (2012). Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates. *Journal of Nuclear Materials* 420, 347–361.
- Debure, M., P. Frugier, L. De Windt, and S. Gin (in press). Dolomite effect on borosilicate glass alteration. *Applied Geochemistry*.
- Fleury, M., J. Pironon, Y.-M. Le Nindre, O. Bildstein, P. Berne, V. Lagneau, D. Broseta, T. Pichery, S. Fillacier, M. Lescanne, and O. Vidal (2010). Evaluating sealing efficiency of caprocks for CO₂ storage : an overview of the Geocarbone Integrity program and results. *Oil & Gas Science and Technology* 65, 435–444.
- Flukiger, F. and D. Bernard (2009). A new numerical model for pore scale dissolution of calcite due to co2 saturated water flow in 3d realistic geometry : Principles and first results. *Chemical Geology* 265, 71–180.
- Frugier, P., T. Chave, S. Gin, and J.-E. Lartigue (2009). Application of the {GRAAL} model to leaching experiments with {SON68} nuclear glass in initially pure water. *Journal of Nuclear Materials* 392, 552 – 567.
- Gaus, I., M. Azaroual, and I. Czernichowski-Lauriol (2005). Reactive transport modelling of the impact of co2 injection on the clayey cap rock at sleipner (north sea). *Chemical Geology* 217, 319–337.
- Ghezzehei, T. A., R. C. Trautz, S. Finsterle, P. J. Cook, and C. F. Ahlers (2004). Modeling coupled evaporation and seepage in ventilated cavities. *Vadose Zone Journal* 3, 806–818.
- Goblet, P. (1990). Programme Metis 6 – rapport d’avancement au 31/07/1990. Technical Report Mines ParisTech LHM/RD/90/55.

- Gréau, C., P. Moreira, M. Agrinier, V. Lagneau, H. Schneider, L. Ruzié, and N. Martineau (*in prep.*). Hydrogeochemical survey of CO₂ geological storage : comparative study of noble gases and major ions data applied to a leakage analogue, the Furnas Caldera (Azores, Portugal). XXX.
- Haverkamp, R., M. Vauclin, J. Touma, P. Wierenga, and G. Vachaud (1977). Comparison of numerical simulation models for one-dimensional infiltration. *Soil Science Society of America Journal* 41, 285–294.
- Hayek, M., G. Kosakowski, and S. Churakov (2011). Exact analytical solutions for a diffusion problem coupled with a precipitation-dissolution reaction and feedback of porosity change. *Water Resources Research* 47, W07545.
- Helferich, F. (1995). *Ion Exchange*. Dover Publications.
- Hobday, D. and W. Galloway (1999). Groundwater processes and sedimentary uranium deposits. *Hydrology journal* 7, 127–138.
- Hoffmann, J., S. Krättele, and P. Knabner (2010). A parallel global-implicit 2-d solver for reactive transport problems in porous media based on a reduction scheme and its application to the momas benchmark problem. *Computational Geosciences* 14, 421–433.
- Huet, B., J. Prevost, and G. Scherer (2010). Quantitative reactive transport modeling of portland cement in co₂-saturated water. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 561–574.
- Humez, P., V. Lagneau, J. Lions, and P. Negrel (2013). Assessing the potential consequences of CO₂ leakage to freshwater resources : a batch-reaction experiment towards an isotopic tracing tool. *Applied Geochemistry* 30, 178–190.
- IAE (2010). *Energy technology perspectives, scenarios & strategies to 2050*. Paris, France : International Energy Agency.
- IAEA (2001). Manual of acid in situ leach of uranium mining technology. IAEA-tecdoc-1239.
- IPCC (2007a). *Climate change 2007 : Mitigation. Contribution of Working group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA : Cambridge University Press.
- IPCC (2007b). *IPCC, 2007 : Summary for Policymakers. In : Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA : Cambridge University Press.
- Jacquemet, N. and Pironon, J., V. Lagneau, and J. Saint-Marc (2012). Armouring of well cement in H₂S-CO₂ saturated brine by calcite coating — experiments and numerical modelling. *Applied Geochemistry* 27, 782–795.

- Jacquemet, N. (2006). *Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré*. Ph. D. thesis, Université Henri Poincaré Nancy I. 302 p.
- Jacquemet, N., J. Pironon, and J. Saint-Marc (2008). Mineralogical changes of a well cement in various h₂s-co₂- brine fluids at high pressure and temperature. *Environmental Science and Technology* 42, 282–288.
- Kalia, N. and V. Balakotaiah (2009). Effect of medium heterogeneities on reactive dissolution of carbonates. *Chemical Engineering Science* 64, 376 – 390.
- Kang, Q., I. Tsimpanogiannis, D. Zhang, and P. Lichtner (2005). Numerical modeling of pore-scale phenomena during co₂ sequestration in oceanic sediments. *Fuel Processing Technology* 85, 1647–1665.
- Kast, W. and C.-R. Hohenthanner (2000). Mass transfer within the gas-phase of porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43, 807–823.
- Kou, J. and S. Sun (2010). A new treatment of capillarity to improve the stability of implicit two-phase flow formulation. *Computers & fluids* 39, 1923–1931.
- Lagneau, V. (2000). *Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux ; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique*. Ph. D. thesis, École des Mines de Paris. 181 p.
- Lagneau, V. (2003). R2d2 – Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid, notice technique et vérification. Rapport technique LMH/RD/03/05. 108 p.
- Lagneau, V. (2006). Géocarbonate intégrité, rapport d'avancement, modélisations préliminaires des expériences de réactivité sur échantillons de smb. Rapport technique R061207VLAG. 56 p.
- Lagneau, V. (2007). Géocarbonate intégrité, rapport d'avancement 2 : modélisations préliminaires des expériences de réactivité sur échantillons de smb, simulations prospectives 1d, 2d. Rapport technique R070615VLAG. 107 p.
- Lagneau, V. (2008). Géocarbonate intégrité, rapport d'avancement 3 – nouvelles modélisations, convergence avec les autres équipes du projet. Rapport technique R080403VLAG. 21 p.
- Lagneau, V., H. Beucher, J.-M. Schmitt, and M. Bouzid (*subm*). A reactive transport genetic approach to the formation of uranium roll-front deposits. *Geofluids*.
- Lagneau, V. and C. Lomenech (2003). Compréhension du comportement à long terme des matériaux cimentaires dans le contexte du stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Rapport technique LMH/RD/03/14. 130 p.

- Lagneau, V., A. Pipart, and H. Catalette (2005). Reactive transport modelling and long term behaviour of CO_2 sequestration in saline aquifers. *Oil & Gas Science and Technology* 60, 231–247.
- Lagneau, V. and J. van der Lee (2010a). HYTEC results of the momas reactive transport benchmark. *Computational Geosciences* 14, 435–449.
- Lagneau, V. and J. van der Lee (2010b). Operator-splitting-based reactive transport models in strong feedback of porosity change : the contribution of analytical solutions for accuracy validation and estimator improvement. *Journal of Contaminant Hydrology* 112, 118–129.
- Lasaga, A. (1998). *Kinetic theory of the Earth sciences. Princeton series in geochemistry*. Princeton : Princeton University Press.
- Leach, D., J.-C. Macquar, V. Lagneau, J. Leventhal, P. Emsbo, and W. Premo (2005). Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at trèves, cévennes region of souther France. *Geofluids* 5, 1–21.
- Lichtner, P. and Q. Kang (2007). Upscaling pore-scale reactive transport equations using a multiscale continuum formulation. *Water Resources Research* 43(12), W12S15.
- Lions, J., J. van der Lee, V. Guéren, P. Bataillard, and A. Laboudigue (2007). Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit : Experiments and modelling. *Journal of Soils and Sediments* 7, 207–215.
- Mabrouk, A. (2012). *Caractérisation des résines échangeuses d’ions d’intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression – application et validation d’un modèle dédié*. Ph. D. thesis, MINES ParisTech. 225 p.
- Mangeret, A., L. De Windt, and P. Crançon (2012). Reactive transport modelling of groundwater chemistry in a chalk aquifer at the watershed scale. *Journal of Contaminant Hydrology* 138-139, 60–74.
- Marsal, F., L. De Windt, and D. Pellegrini (2012). Modeling of the oxic stage in a hlv disposal cell in an argillaceous host rock. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1475, 409–414.
- Marsily, G. d. (1981). *Hydrologie quantitative*. Paris : Masson.
- Mayer, K., E. Frind, and D. Blowes (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research* 38, 13–1–13–21.
- Neuville, N., E. Lécotier, G. Aouad, A. Rivereau, and D. Damidot (2009). Effect of curing conditions on oilwell cement paste behaviour during leaching : Experimental and modelling approaches. *Comptes Rendus Chimie* 12, 511–520.

- Nos, J. (2011). *Modèle conceptuel d'une exploitation d'uranium par récupération in situ : interprétation des données de production et apport de la modélisation du transport réactif en milieu hétérogène*. Ph. D. thesis, MINES ParisTech. 150 p.
- Pan, L. and P. J. Wierenga (1995). A transformed pressure head-based approach to solve richards'equation for variably saturated soils. *Water resources research* 31, 925–932.
- Planel, D. (2002). *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons*. Ph. D. thesis, Université de Marne-la-Vallée.
- Regnault, O., V. Lagneau, H. Catalette, and H. Schneider (2005). Étude expérimentale de la réactivité du CO₂ supercritique vis-à-vis de phases minérales pures. implications pour la séquestration géologique de CO₂. *CDomptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Géosciences* 337, 1331–1339.
- Regnault, O., V. Lagneau, and H. Schneider (2009). Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chemical Geology* 265, 113–121.
- Renard, S. (2010). *Rôle des gaz annexes sur l'évolution géochimique d'un site de stockage de dioxyde de carbone. Application à des réservoirs carbonatés*. Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Savage, D. and C. A. Rochelle (1993). Modelling reactions between cement pore fluids and rock : implication for porosity change. *Journal of contaminant hydrology* 13, 165–378.
- Schwartz, R. C., K. J. McInnes, A. S. R. Juo, and L. P. Wilding (1999). Boundary effect on solute transport in finite soil columns. *Water resources research* 35, 671–681.
- Srivastava, R. and T. Jim Yeh (1991). Analytical solutions for one-dimensional, transient infiltration toward the water table in homogeneous and layered soils. *Water resources research* 27, 753–762.
- Steeffel, C. (1993). 1dreact : One-dimensional reaction-transport model : User manual and programmer's guide. unpublished manuscript.
- Steeffel, C. and K. MacQuarrie (1996). *Reactive transport in porous media*, Volume 34, Chapter Approaches to modeling of reactive transport in porous media, pp. 83–125. Reviews in mineralogy, Mineralogical Society of America.
- Steeffel, C. and S. Yabusaki (1996). Os3d/gimrt, software for multicomponent-multidimensional reactive transport : User's manual and programmer's guide. PNL-11166, Pacific Northwest National Laboratory.
- Trotignon, L., V. Devallois, H. Peycelon, C. Tiffreau, and X. Bourbon (2007). Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 259–274.

- Trotignon, L., A. Didot, O. Bildstein, V. Lagneau, and Y. Margerit (2005). Design of a 2-d cementation experiment in porous medium using numerical simulation. *Oil&Gas Science and Technology* 60, 307–318.
- Trotignon, L., H. Peycelon, and X. Bourbon (2006). Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. *Physics and Chemistry of the Earth* 31, 610–617.
- Ung, R. (2009). Validation d'un outil numérique pour la gestion de l'optimisation des résines échangeuses d'ions utilisées en centrale nucléaire. Master report Chimie ParisTech.
- van der Lee, J. (2009). Thermodynamic and mathematical concepts of CHES. Technical Report Mines ParisTech 20093103-JVDL. 163 p.
- van der Lee, J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet (2002). *Computational Methods in Water Resources*, Volume 47 of *Developments in Water Science Series*, Chapter Presentation and application of the reactive transport code HYTEC, pp. 599–606. Elsevier.
- van der Lee, J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet (2003, April). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences* 29(3), 265–275.
- van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44, 892–898.
- Wilson, M. and P. Stanton (1994). Diagenetic mechanisms of porosity and permeability reduction and enhancement. *SEPM short course* 30, 59–118.
- Xu, T., N. Spycher, E. Sonnenthal, G. Zhang, L. Zheng, and K. Pruess (2011). {TOUGH-REACT} version 2.0 : A simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions. *Computers & Geosciences* 37(6), 763 – 774.
- Yeh, G. and V. Tripathi (1990). Hydrogeochem : A coupled model of hydrologic transport and geochemical equilibria in reactive multicomponent systems. Report No. ORNL6371.
- Yeh, G. T. and V. S. Tripathi (1989). A critical evaluation of recent developments in hydro-geochemical transport models of reactive multi-chemical components. *Water resources research* 25, 93–108.

Annexe A

Curriculum vitae

Vincent LAGNEAU

Né le 25 mai 1973

Centre de Géosciences, Mines-ParisTech

35 Rue St. Honoré, F-77305 Fontainebleau Cedex

Tél. : +33 1.6469.4936 – Fax : +33 1.6469.4713

Courriel : vincent.lagneau@mines-paristech.fr

Maître de Recherche MINES ParisTech

Hydrogéologue, géochimiste

Docteur de l'École des Mines de Paris – Ingénieur de l'École Polytechnique

A.1 Domaines de compétence

- Modélisation des interactions fluides-roche : stockage souterrain, impact d'exploitations minières, pollutions de sub-surface, ...
- Calcul scientifique : discrétisation en volumes finis, algorithmes de résolution de systèmes d'équations linéaires et non-linéaires, développement de cas de validation analytiques, ...
- Développement de logiciels scientifiques.

A.2 Formation initiale

- 21 déc. 2000 : **Thèse de Doctorat**
spécialité Hydrologie, Hydrogéologie quantitatives de l'École des Mines de Paris,
directeur E. Ledoux
mention très honorable avec les félicitations du jury
- sept. 1997 : **DEA** Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatistique et Géochimie des eaux
École des Mines de Paris, directeur Gh. de Marsily
mention très bien
- juil. 1996 : **École Polytechnique**
majeures : mécanique des fluides, sciences de l'ingénieur et calcul scientifique
options : mécanique des fluides de l'environnement
- juil. 1991 : **Baccalauréat C**
mention très bien.

A.3 Fonction et expérience professionnelle

- depuis novembre 2012 : Directeur adjoint Centre de Géoscience – 45 chercheurs
Mines ParisTech
- depuis avril 2009 : Chef d'équipe « Hydrodynamique et Réactions » – 5 chercheurs :
Mines ParisTech
- animation scientifique et administrative d'une équipe de recherche
 - chef du projet développement des outils de simulation de l'équipe,
 - études et expertise dans le domaine de l'hydrogéologie et la géochimie, en particulier stockage géologique du CO₂, exploitation minière,
 - enseignement : élèves ingénieurs, formation continue, formation par la recherche.
- depuis oct. 2000 : Chercheur
Mines ParisTech
Gestion de projets d'études appliquées :

- développement d'activité de recherche et de recherche contractuelle (proposition, financement, réalisation) : mine, stockage de gaz, pollution des sols, durabilité des géomatériaux,
 - développement en amont d'outils couplés hydrogéologie-géochimie, en interaction avec des industriels (consortium de recherche EMP, CEA, EdF, IRSN, Lafarge, Total, Schlumberger, INERIS)
- oct. 1997 - sept 2000 : CEA Cadrache Projet de thèse :
- étude de la durabilité des barrières de confinement d'un stockage de déchets radioactifs,
 - démarche intégrée : développement d'expériences, compréhension, programmation, validation, modélisation et prédiction du comportement à long terme.
- mars-sept 1997 : ENSMP/IRSN Mission de recherche :
- proposition et modélisation de scénarios d'évolution des argilites de Tournemire (12),
 - mise en relation de l'histoire globale du massif avec les indices présents,
 - découverte de l'aval du cycle du nucléaire.
- avril-juin 1996 : U. of Reading (UK) Mission de recherche :
- étude de phénomènes relatifs à la formation du trou de la couche d'ozone,
 - mise au point de méthodes originales de diagnostic,
 - immersion dans une équipe internationale, initiation à la recherche.
- août 1995 : UC Berkeley Botanical Garden (CA) Stage ouvrier

A.4 Activités de recherche

Depuis mon entrée à MINES ParisTech, en octobre 2000, mon activité de recherche s'est tournée vers la modélisation des phénomènes couplés hydrodynamique et réactions. Cette activité de recherche se décompose en deux parties principales : le développement d'outils et leur application.

Développement

Dès 2000, j'ai été fortement impliqué dans le développement de l'outil HYTEC couplant hydrodynamique et réactions. Ma contribution s'est focalisée sur le développement des modules hydrodynamiques spécialement dédiés au couplage dans HYTEC — maillage, écoulement (stationnaire ou transitoire, monophasique ou non-saturé), transport de solutés — et les méthodes de couplage avec la géochimie. La révision continue du code nous permet d'améliorer en permanence les performances de l'outil, notamment par le perfectionnement des algorithmes de couplage.

Ces développements sont effectués dans le cadre du consortium HYTEC : le Pôle Géochimie Transport (PGT), regroupant en 2012 outre l'École des Mines de Paris (*via* ARMINES), deux directions du CEA, EdF, l'IRSN, l'INÉRIS, Lafarge, Schlumberger et Total. Cet engagement dans les activités du PGT constitue ainsi un apport important de recherche contractualisée, tout en contribuant à la constitution d'actifs pour le centre.

Parallèlement au développement de ces outils de calcul scientifique, je me suis intéressé à leur pilotage, notamment par des interfaces graphiques : développement de HYPE (HYTEC Processing Environment). L'union de ces compétences en calcul scientifique, couplage chimie-transport et environnement graphique a permis de développer de nouvelles opportunités, hors du cadre des applications usuelles en géosciences : outil OPTIPUR (EdF) de pilotage des résines d'épuration dans les circuits secondaires de centrales nucléaires.

Applications recherche contractuelle

En complément de la partie développements, je me suis attaché à conserver une forte implication dans les applications du logiciel. Les études portent sur des domaines variés : dégradation des bétons (génie civil, barrières de stockage de déchets radioactifs, scellement de puits), pollution des sols (mobilisation de dépôts d'uranium, stockages de déchets), stockage de gaz acides (CO_2 , H_2S), impact et optimisation d'activité minière (lixiviation in situ, métallogénèse). Ces études, réalisées pour différentes institutions (EdF, ANDRA, CEA, Total, Areva), sont également le reflet de mon implication dans la recherche contractuelle de l'École.

Développement de l'activité Stockage de CO₂

Depuis 2001, j'ai commencé à développer une activité centrée sur le stockage du CO₂ dans le cadre de la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre, activité alors inexistante à l'Ecole, avec des études sur le comportement du gaz dans des aquifères, sur la dégradation des matériaux de scellement des puits ou sur l'intégrité des couvertures. Ce développement d'activité a permis à l'Ecole de prendre pied et d'acquérir une légitimité dans un certain nombre de groupes de travail, et a déjà généré des retombées en terme de recherche contractuelle : ACI risques naturels et changement climatique (2003-2005), Projet « Maîtrise des Gaz Résiduels » à Total, R&D stockage de CO₂ à EdF, collaboration avec le groupe IMAGES (Innovations pour la MAîtrise des Gaz à Effet de Serre) de l'Université de Lorraine.

Cette implication dans le sujet a trouvé son aboutissement avec notre sélection dans deux projets nationaux : ANR 2006 géocarbone, sur l'intégrité des couvertures de stockage de CO₂, ANR 2007 gaz annexes, sur l'impact de mélanges de gaz issus de différents procédés de capture (pré ou post-combustion, gaz de production, ...).

Exploitation d'uranium

En partenariat avec AREVA, j'ai développé dans l'équipe une activité centrée sur l'utilisation de la modélisation du transport réactif pour l'exploitation d'uranium. En capitalisant sur l'expertise du Centre de Géosciences dans les impacts de l'après-mines, les applications se sont diversifiées et touchent maintenant toute la chaîne de l'exploitation : simulation génétique de gisements de type roll-front, exploitation par récupération in situ ou par lixiviation en tas, impact environnementaux. Cette activité a notamment donné lieu à une thèse, un post-doc, plusieurs stages d'optionnaires de l'école. Enfin, en 2011, un chercheur invité de Los Alamos National Laboratory est venu renforcer le pôle uranium de l'équipe.

Projets

Ces prochaines années verront la continuation des développements dans le code HYTEC, notamment par la phase IV du PGT. Les prochains développements importants porteront sur une meilleure description de la complexité inhérente aux milieux géologiques (hétérogénéités et intégration de modèles géostatistiques dans les simulations), la prise en compte des gaz (module biphasique, interaction eau-gaz) et la généralisation du 3D avec prise en compte des hétérogénéités du milieu. Ces développements ouvriront la porte à de nouvelles variétés d'applications, notamment dans le domaine du stockage des gaz.

A.5 Enseignement

Cycle ingénieur civil École des Mines de Paris

- « Présentation et enjeux du stockage géologique du CO₂ », optionnaires géosciences 3ème année, Mastère ISIGE-ENVIM (1/2 journée)
- introduction à l'hydrogéologie, Mastère ISIGE (1 jour)
- Module d'Ingénieur Généraliste : « Géostockage du CO₂ » (2008), « l'après mine d'uranium en France » (2009), « Maîtrise des effluents dans un accident nucléaire » (2013) – élèves première année (3 semaines)
- Stage de géologie terrain : admis sur titre voie spécialisée, 3ème année (1 semaine)

Encadrement d'élèves

Master 2

Aurélié Pipart (2003)	IPGP Séquestration géologique des émissions industrielles de CO ₂
Olivier Regnault (2004)	U. Paris VI Étude de la réactivité du CO ₂ supercritique en milieu géologique
Fabien Aubertin (2013)	ENS Propriétés pétrophysiques et processus diagénétiques de la formation de l'Oolithe Blanche (bassin de Paris, Bathonien) : apport des modèles d'écoulement couplé au transport réactif

Optionnaires Mines ParisTech

Isaline Gravaud (2009)	Modeling oil-well cement degradation in CO ₂ -saturated brine
Victor Di Ruggiero (2011)	Modélisation l'exploitation d'uranium par lixiviation en tas
Clara Herer (2012)	Taux d'impureté admissible dans un flux de CO ₂ en vue du stockage géologique

Mastères ISIGE, ENVIM, MSE

Cameron McQuale (2009)	ENVIM The global development of a CCS-based service and technology market with a focus on the US, France, and China
Stéphanie Borie (2009)	ISIGE Defining a method to analyze post-combustion capture technologies
Edouard Pesquet-Ardisson	ISIGE

(2010)	Hydrodynamic impact of an industrial-scale operation of CO ₂ storage – management of conflicting interests with other underground space uses
Lorraine Dehant (2011)	ISIGE Harmonisation of sustainable development strategy and communication for The Weda Bay Nickel Project, a member of ERAMET
Frédéric Dartois (2012)	ISIGE Être un acteur minier responsable – Dépasser l’approche globale pour se conformer au contexte minier local d’AREVA
Anna Erlacher (2012)	MSE Environmental Impacts of Uranium Exploitation – Hydrochemical analysis of reclaimed mine in Bessines-sur-Gartempe

Encadrement de thèses

Marco De Lucia 2004-2008	co-encadrement (taux d’encadrement : 30%) directeurs : Chantal de Fouquet (MINES ParisTech), Roberto Bruno (U. Bologne)
Olivier Regnault 2005-2008	maître de thèse (taux d’encadrement : 80%) directeur : Emmanuel Ledoux (MINES ParisTech)
Jérémy Nos 2007-2011	directeur de thèse (taux d’encadrement : 100%)
Nils Le Gall 2008-2012	directeur de thèse (taux d’encadrement : 50%)
Estelle Bonnaud 2009-2012	directeur de thèse (taux d’encadrement : 100%)
Claire Gréau 2008-2012	directeur de thèse (taux d’encadrement : 30%) directeurs : Vincent Lagneau, Manuel Moreira (IPGP), Pierre Agrinier (IPGP)
Pauline Humez 2009-2012	directeur de thèse (taux d’encadrement : 50%) directeurs : Vincent Lagneau, Philippe Négrel (BRGM)
Aurélié Mabrouk 2009-2012	maître de thèse (taux d’encadrement : 50%) directeur : Christophe Coquelet (MINES ParisTech)
Irina Sin 2012-...	directeur de thèse (taux d’encadrement : 50%)

Jury thèses

Nicolas Jacquemet	<i>Examineur</i>
--------------------------	------------------

- 2006 « Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré », Université Henri Poincaré, Nancy-I, 4 janvier 2006
- Marco De Lucia**
2006 *Invité*
« Influenza della variabilità spaziale sul trasporto reattivo », Università di Bologna, 22 février 2008
- Nadine Neuville**
2008 *Examineur*
« Étude et modélisation de l'altération physico-chimique de matériaux de cimentation des puits pétroliers » MINES ParisTech, 11 décembre 2008
- Stéphane Renard**
2010 *Examineur*
« Rôle des gaz annexes sur l'évolution géochimique d'un site de stockage de dioxyde de carbone. Application à des réservoirs carbonatés », Université Henri Poincaré, Nancy-I, 4 juin 2010
- Rose Ben Simon**
2011 *Examineur*
« Tests de lessivage acide de minerais d'uranium et modélisations géochimiques des réactions : application à la récupération minière in situ (ISR) », MINES ParisTech, 7 septembre 2011
- Loïc Jauberty**
2011 *Rapporteur*
« Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières – Obtention et mise en œuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère », Université de Limoges, 15 décembre 2011
- Halidi Abdoulghafour**
2012 *Examineur*
« Caractérisation expérimentale et modélisation de l'altération des ciments fracturés en conditions de stockage du CO₂ », Université Montpellier II, 18 décembre 2012
- Olivier Sissmann**
2013 *Rapporteur*
« Séquestration minérale du CO₂ dans les basaltes et les roches ultrabasiques : impact des phases secondaires silicatées sur le processus de carbonatation », Institut de Physique du Globe de Paris, 15 juillet 2013

Jury HDR

- Jérôme Sterpénich** *Examineur*
2011 « Les interactions fluide/roche : des vitraux médiévaux à la séquestration géologique du CO₂ » Université Henri Poincaré Nancy, 13 décembre 2011

A.6 Responsabilités

- Directeur adjoint du Centre de Géosciences
- Chef de l'équipe Hydrodynamique et Réactions au Centre de Géosciences
- Coordinateur du Pôle Géochimie Transport, consortium de développement du code de transport réactif HYTEC
- Représentant MINES ParisTech au CoPil chaire « Captage, Transport, Stockage du CO₂ »
- Membre du Groupe de travail du Ministère de l'Environnement sur la sûreté des stockages de CO₂
- Membre du Groupe de Travail du Ministère du redressement Productif « Comité stratégique de filière sur les industries extractives »
- Membre comité scientifique « École thématique du CNRS 2012 : Ressources minérales »

A.7 Reviewer

Reviewer

- Water Resources Research (AGU 2010 Editors' Citation for Excellence in Refereeing for WRR)
- Chemical Geology
- Environmental Science & Technology
- Contaminant hydrology
- Geofluids

Rapporteur

- Projets ADEME – AMI fond démonstrateur sur le captage et le stockage de CO₂.
- Projet Fond de l'Avant-garde Initiatives nouvelles (Québec)

A.8 Publications

A.8.1 Revues internationales à comité de lecture (type A)

1. Humez, P., **V. Lagneau**, J. Lions, Ph. Negrel (2013) "Assessing the potential consequences of CO₂ leakage to freshwater resources : A batch-reaction experiment towards an isotopic tracing tool", *Applied Geochemistry*, **30**, 178-190.
2. Le Gal N., **V. Lagneau**, A. Charmoille (2012) "Experimental characterization of CH₄ release from coal at high hydrostatic pressure", *International Journal of Coal Geology*, **96-97**, 82-92.

3. Jacquemet N., J. Pironon, **V. Lagneau**, J. Saint-Marc (2012) “Armouring of well cement in H₂S-CO₂ saturated brine by calcite coating - experiments and numerical modelling”, *Applied Geochemistry*, **27**, 782-795
4. Bonnaud, E., **V. Lagneau**, D. Dessort, P. Chiquet, F. Montel, C. Pabian-Goyheneche, H. Zhou (2011) “Role of hydrodynamism in compositional heterogeneities in acid gas reservoir”, *Society of Petroleum Engineers - 73rd European Association of Geoscientists and Engineers Conference and Exhibition 2011 - Incorporating SPE EUROPEC 2011* **3**, p. 2412-2416
5. Nos J., **V. Lagneau**, V. Langlais (2011) “Reactive transport upscaling at the Darcy scale : A new flow rate based approach raises the unsolved issue of porosity upscaling”, *Advances in Water Resources*, **34**, 1239-1248.
6. De Lucia M., **V. Lagneau**, C. de Fouquet, R. Bruno (2011) “The influence of spatial variability on 2D reactive transport simulations”, *Comptes-Rendus Géosciences*, **343**, 406-416
7. Fleury M., J. Pironon, Y.M. Le Nindre, O. Bildstein, P. Berne, **V. Lagneau**, D. Broseta, T. Pichery, S. Fillacier, M. Lescanne, O. Vidal (2010) “Evaluating sealing efficiency of caprocks for CO₂ storage : an overview of the Geocarbone Integrity program and results”, *Oil&Gas Science and Technology*, **65**, 435-444.
8. Bildstein O., C. Kervévan, **V. Lagneau**, P. Delaplace, A. Crédoz, P. Audigane, E. Perfetti, M. Jullien (2010) “Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage : evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment”, *Oil&Gas Science and Technology*, **65**, 485-502.
9. Carrayrou J., J. Hoffmann , P. Knabner, S. Kräutle, C.de Dieuleveult, J. Erhel, J. van der Lee, **V. Lagneau**, K.U. Mayer, K.T.B. MacQuarrie (2010) “Comparison of numerical methods for simulating strongly nonlinear and heterogeneous reactive transport problems—the MoMaS benchmark case”, *Computational Geosciences*, **14**, 483-502.
10. **Lagneau V.** and J. van der Lee (2010) “HYTEC results of the MoMas reactive transport benchmark”, *Computational Geosciences*, **14**, 435–449.
11. **Lagneau V.**, Jan van der Lee (2010) “Operator-splitting-based reactive transport models in strong feedback of porosity change : The contribution of analytical solutions for accuracy validation and estimator improvement”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **112**, p. 118-129.
12. Regnault O., **V. Lagneau** and H. Schneider (2009) “Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂”, *Chemical Geology*, **265**, p.113-121.
13. De Lucia M., Ch. De Fouquet, **V. Lagneau** and R. Bruno (2009) “Equivalent block transmissivity in an irregular 2D polygonal grid for one-phase flow : a sensitivity analysis”, *Comptes-Rendus Géosciences*, **341**, p. 327-338.
14. Cochepin B., L. Trotignon, O. Bildstein, C.I. Steefel, **V. Lagneau** and J. van der Lee (2008) “Approaches to Modeling Coupled Flow and Reaction in a 2-D Cementation Experiment”, *Advances in Water Resources*, **31**, p. 1540-1551.

15. De Windt L., R. Badreddine, and **V. Lagneau** (2007) “Long-term reactive transport modelling of stabilised/solidified waste : from dynamic leaching tests to disposal scenarios”, *Journal of Hazardous Materials*, **139**, p. 529-536.
16. De Windt L., H. Schneider, C. Ferry, H. Catalette, **V. Lagneau**, Ch. Poinssot, A. Poulesquen, C. Jegou (2006) “Modelling spent nuclear fuel alteration and radionuclide migration in disposal conditions”, *Radiochimica Acta*, **94**, p. 787-794.
17. Leach D., J.-C. Macquar, **V. Lagneau**, J. Leventhal, P. Emsbo, and W. Premo (2006) “Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Trèves, Cévennes region of southern France”, *Geofluids*, **6**, p. 24-44.
18. Regnault O., **V. Lagneau**, H. Catalette, and H. Schneider (2005) “Étude expérimentale de la réactivité du CO₂ supercritique vis-à-vis de phases minérales pures. Implications pour la séquestration géologique de CO₂”, *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Géosciences*, **337**, p. 1331-1339.
19. Trotignon L., A. Didot, O. Bildstein, **V. Lagneau**, and Y. Margerit (2005) “Design of a 2-D cementation experiment in porous medium using numerical simulation”, *Oil&Gas Science and Technology*, **60**, p. 307-318.
20. **Lagneau V.**, A. Pipart, and H. Catalette (2005) “Reactive transport modelling and long term behaviour of CO₂ sequestration in saline aquifers”, *Oil&Gas Science and Technology*, **60**, p. 231-247.
21. van der Lee J., L. De Windt, **V. Lagneau**, and P. Goblet (2003) “Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC”, *Computers and Geosciences*, **29**, p. 265-275.
22. Thuburn J., and **V. Lagneau** (1999) “Eulerian mean, contour integral, and finite-amplitude wave activity diagnostics applied to a single-layer model of the winter stratosphere”, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **56**, p. 689-710.

A.8.2 Chapitre de livre

1. Jacquemet N., J. Pironon, **V. Lagneau**, J. Saint-Marc (2011) “Well cementaAging in various H₂S-CO₂ fluids at high pressure and high temperature : experiments and modelling” p. 421-435 in *Carbon Dioxide Sequestration and Related Technologies*, Ying Wu, John J. Carroll and Zhimin Du (Editors), Wiley 508 p.

A.8.3 Revues nationales avec comité de lecture (type B)

1. Mabrouk A., **Lagneau V.**, De Dieuleveult C., Bachet M., Schneider H., Coquelet C. (2012) “Experiments and modeling of ion exchange resins for nuclear power plants”, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, **6**, 130-134

A.8.4 Actes de colloques, congrès avec comité de lecture (type B)

1. Corvisier J., A.-F. Bonvalot, **V. Lagneau**, P. Chiquet, S. Renard, J. Sterpenich, J. Pironon (2012) "Impact of co-injected gases on CO₂ storage sites : geochemical modeling of experimental results", *International Conference on Greenhouse Gas Technology 11*, 19-22 Nov, Kyoto, Japan
2. Pironon J., S. Renard, M.C. Caumon, A. Randi, J.N. Jaubert, E. Favre, J. Dubessy, D. Roizard, M. Parmentier, M. Azaroual, V. Lachet, B. Creton, T. Parra, J. Sterpenich, E. El Ahmar, C. Coquelet, **V. Lagneau**, J. Corvisier, P. Chiquet (2012) "Role of Impurities on CO₂ Injection : Experimental and Numerical Simulations of Thermodynamic Properties of Water-Salt-Gas Mixtures (CO₂ + Co-Injected Gases) under Geological Storage Conditions", *International Conference on Greenhouse Gas Technology 11*, 19-22 Nov, Kyoto, Japan
3. Sterpenich J., J. Dubessy, J. Pironon, S. Renard, M.-C. Caumon, A. Randi, J.-N. Jaubert, E. Favre, D. Roizard, M. Parmentier, M. Azaroual, V. Lachet, B. Creton, T. Parra, E. El Ahmar, Ch. Coquelet, **V. Lagneau**, J. Corvisier, P. Chiquet (2012) "Role of impurities on CO₂ injection : experimental and numerical simulations of thermodynamic properties of water-salt-gas mixtures (CO₂ + co-injected gases) under geological storage conditions", *International Conference on Greenhouse Gas Technology 11*, 19-22 Nov, Kyoto, Japan.
4. Bonnaud E., **V. Lagneau**, D. Dessort, P. Chiquet, F. Montel, C. Pabian-Goyheneche, H. Zhou (2011) "Role of hydrodynamism in compositional heterogeneities in acid gas reservoir", *Society of Petroleum Engineers – 73rd European Association of Geoscientists and Engineers Conference and Exhibition*, 3, 2412-2416.
5. Humez P., P. Audigane, J. Lions, P. Négrel, **V. Lagneau** (2011) "Tracking and CO₂ leakage from deep saline to fresh groundwaters : development of sensitive monitoring techniques", *Proceedings of the International Conference on Greenhouse Gas Technology 10*, Amsterdam, The Netherlands, 19-23 Sept 2010, Energy Procedia, 4, 3443-3449.
6. Fleury, M., J. Pironon, Y.-M. Le Nindre, O. Bildstein, Ph. Berne, **V. Lagneau**, D. Broseta, T. Pichery, S. Fillacier, M. Lescanne, O. Vidal (2011) "Evaluating sealing efficiency of caprocks for CO₂ storage : An overview of the geocarbone integrity program and results", *Proceedings of the International Conference on Greenhouse Gas Technology 10*, Amsterdam, The Netherlands, 19-23 Sept 2010, Energy Procedia, 4, 5227-5234
7. Jacquemet N., J. Pironon, **V. Lagneau**, J. Saint-Marc (2010) "Well Cement Ageing in Various H₂S-CO₂ Fluids at High Pressure and High Temperature : Experiments and Modeling", *International Acid Gas Injection Symposium 2010*, Sept. 28-29th, 2010, Calgary AB Canada
8. Nos J., **V. Lagneau**, V. Langlais (2010) "Heterogeneous modeling of the uranium in situ recovery : Kinetic versus solubility control", *Proceedings of the IAHR International Groundwater Symposium*, Valencia 22-24 Sept. 2010.

9. Sterpenich J., J. Dubessy, J.-N. Jaubert, E. Favre, D. Roizard, J. Pironon, S. Renard, M.-C. Caumon, M. Leisen, **V. Lagneau**, E. El Ahmar, V. Lachet, B. Creton, G. Mouronval, M. Parmentier, M. Azaroual (2010) “Experimental and numerical simulation of thermodynamic properties of water-salt-gas mixtures (CO₂ + co-contaminant) under geological storage conditions”, *International Conference on Greenhouse Gas Technology 10*, Amsterdam, The Netherlands, 19-23 Sept 2010.
10. Bonijoly D. M. Ha-Duong, A. Leynet, A. Bonneville, D. Brosseta, A. Fradet, Y. La Gallo, G. Munier, B. Nédelec, **V. Lagneau** (2009) “METSTOR : a GIS to look for potential storage zones in France”, *Energy Procedia*, 1, pp. 2809-2816.
11. El Ahmar E., A. Valtz, Ch. Coquelet, D. Richon, **V. Lagneau** (2009) “Thermodynamic study of mixtures of compounds present with sulfur dioxide”, *Book of Abstracts of the 24th European Symposium on Applied Thermodynamics*, Santiago de Compostela, Spain, june 27 -july 1 2009.
12. van der Lee J., L. De Windt, **V. Lagneau** (2008) “Application of reactive transport models in cement-based porous media”, *Concrete Modelling CONMOD '08*, May 26-28, Delft, The Netherlands. Proceedings of the International RILEM Symposium, Eds. E. Schlangen and G. De Schutter, 463-470.
13. De Lucia M., **V. Lagneau**, Ch. De Fouquet (2006) “Effects of spatial heterogeneity and upscaling methods on hydrodynamic transport coupled with geochemical reactions”, *International Ground Water Symposium IAHR-GW2006 Proceedings*, Toulouse, France (2006).
14. Schneider H., H. Catalette, **V. Lagneau**, and R. Gros-Bonnivard (2006) “Long term assessment of massive CO₂ sequestration, reactive transport modelling in deep saline aquifer according to natural and incidental scenario evolutions”, *GreenHouse Gas Technology 7*, Trondheim 19-22 june
15. van der Lee J., **V. Lagneau** (2004) “Rigorous methods for reactive transport in unsaturated porous medium coupled with chemistry and variable porosity”, *Development in Water Science*, 55, 861-868.
16. van der Lee J., L. De Windt, **V. Lagneau**, P. Goblet (2002) “Presentation and application of the reactive transport code HYTEC”, *Development in Water Science*, Hassanizadeh, S.M (ed.), 47/2, Developments in Water Science Series, Elsevier, pp. 599-606.

A.8.5 Actes de colloques, congrès sans comité de lecture

1. Humez P, J. Lions, **V. Lagneau**, Ph. Negrel (2012) “CO₂-water-mineral reactions during CO₂ leakage into glauconitic sands : geochemical and isotopic monitoring of batch experiments”, *EGU General Assembly 2012*, Vienna 2012, Geophysical Research Abstracts, 14, EGU2012-9436
2. Corvisier J., E. Bonnaud, **V. Lagneau** (2012) “Tackling water/gas/rock interactions for reactive transport codes – an insight into the CHES/HYTEC codes”, *Proceedings of Geofluids VII*, 6-8 June, Rueil-Malmaison, France.

3. Hidalgo J., C. de Dieuleveult, P. Agrinier, **V. Lagneau** (2011) “A reactive transport model of CO₂ injection in basaltic rocks”, *EGU general assembly 2011*, Vienna Austria 2011, Geophysical Research Abstracts, **13**, EGU2011-12078.
4. de Dieuleveult C., **V. Lagneau**, J. Hidalgo (2011) “Development of an isotopic fractionation and filiation module in the reactive transport code HYTEC”, *EGU general assembly 2011*, Vienna Austria 2011, Geophysical Research Abstracts, **13**, EGU2011-11479.
5. Humez P., J. Lions, Ph. Négrel, **V. Lagneau**, P. Audigane (2011) “Assessing the potential consequences of CO₂ leakage to freshwater resources : a batch-reaction experiment with isotopic monitoring program (Albian formation, Paris Basin)”, *EGU general assembly 2011*, Vienna Austria 2011, Geophysical Research Abstracts, **13**, EGU2011-3333, 2011.
6. Humez P., P. Audigane, J. Lions, Ph. Negrel, **V. Lagneau** (2010) “CO₂ leakage up from a geological storage site to shallow fresh groundwater : CO₂-water-rock interaction assessment and development of sensitive monitoring”, *EGU general Assembly 2010*, Vienna, Austria, 2-7 May 2010.
7. Regnault O., **V. Lagneau**, M. Thiry, and H. Shneider (2007) “Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO₂ reactivity – Kinetics of portlandite”, *EGU general assembly 2007*, EGU2007-A-03655, Vienna 15-20 April.
8. Noiriél C., **V. Lagneau**, B. Madé, and Ph. Gouze (2007) “Modelling of diffusion-limited transport in an altered fracture during dissolution”, *EGU general assembly 2007*, EGU2007-A-00322, Vienna 15-20 april
9. De Windt L., **V. Lagneau**, J. van der Lee (2001) “Modélisation couplée chimie/transport des stockages de déchets en milieux argileux”, dans *Industrie Minérale et Environnement Proceedings*, France.

A.8.6 Conférences, colloques, workshops

1. Bonnaud E., D. Dessort, **V. Lagneau**, Pierre Chiquet (2012) “A scenario for the creation of H₂S heterogeneities in acid gas reservoirs in contact with an active aquifer : a simulation study”, *ADIPEC 2012*, Nov 11-14, Abu Dhabi, United Arab Emirates.
2. Humez P., J. Lions, **V. Lagneau**, Ph. Negrel (2012) “Multi-isotope monitoring of enhanced weathering of glauconitic sands under controlled high pCO₂ conditions”, *Goldschmidt 2012*, 24-29 June, Montreal, Canada.
3. Mabrouk A., **V. Lagneau**, C. de Dieuleveult, M. Bachet, H. Schneider, Ch. Coquelet (2012) “Experiments and modeling of ion exchange resins for nuclear power plants”, *International Conference on Nuclear Engineering*, 28-29 March, Madrid Spain.
4. Gréau C., M. Moreira, P. Agrinier, **V. Lagneau**, H. Schneider, P. Madureira, L. Ruzie (2011) “Hydrogeochemical survey of CO₂ geological leakage using noble gases : application to the Furnas Caldera (Azores, Portugal)”, *Goldschmidt 2011*, August 14-19, Prague, Czech Republic.

5. Longmire P., **V. Lagneau** (2011) “Geochemical modeling of reactive minerals associated with in situ recovery of uranium”, *Goldschmidt 2011*, August 14-19, Prague, Czech Republic.
6. Corvisier J., E. Jobard, A. Randi, **V. Lagneau**, J. Sterpenich, J. Pironon (2010) “Both experimental study and numerical modelling of the effect of temperature gradient on CO₂ injection” *AGU Fall Meeting*, décembre 2010, San Francisco USA.
7. Le Gal N., **V. Lagneau**, A. Charmoille (2010) “Mechanisms of gas migration in flooding post-mining context”, *International Mine Water Association*, Sydney, Canada, 5-9 Sept. 2010.
8. **Lagneau V.**, H. Beucher. J.-M. Schmitt (2010) “Genetic Simulation of Roll-Front Uranium Deposits – a Reactive Transport Approach”, *National GroundWater Association*, Denver, USA, 11-15 Apr. 2010.
9. El Ahmar E., B. Creton, A. Valtz, V. Lachet, C. Coquelet, **V. Lagneau**, D. Richon (2010) “Thermodynamic study of SO₂/O₂ and SO₂/N₂ systems from experimental and Monte Carlo molecular simulations”, *l’utilisation de la thermodynamique moléculaire en genie des procédés*, IFP Rueil-Malmaison, France, 7 jan 2010.
10. **Lagneau V.**, J. van der Lee (2009) “HYTEC : Essential concepts of reactive transport models for use in industrial application domains” *TrePro II*, Karlsruhe, Germany 18-19 mars 2009.
11. Regnault O., **V. Lagneau** (2009) “Geochemical modelling in CO₂-rich fluids : how to model mineral reactivity in water-poor systems?”, *3rd International Conference on Approximation Methods and Numerical Modeling in Environment and Natural Resources*, Pau, France, 7-11 juin. 2009.
12. Trotignon L., B. Cochevin, C. Steefel, **V. Lagneau**, N. Leterrier, O. Bildstein (2009) “Status of the COMEDIE-2D benchmark : a 3 code reactive transport intercomparison of porosity reduction coupled to hydrodynamics”, *TrePro II*, Karlsruhe, Germany, 18-19 mars 2009.
13. Nos J., **V. Lagneau**, V. Langlais (2009) “An alternative to permeability upscaling in reactive transport models”, *TrePro II*, Karlsruhe, Germany 18-19 mars 2009.
14. **Lagneau V.**, J. van der Lee (2008) “Solving the benchmark on reactive transport of GdR MoMaS using HYTEC”, *International workshop on Modelling Reactive Transport in Porous Media*, Strasbourg, 21-24 Janvier 2008 (oral).
15. Pironon J., G. Hubert, J. Delay, A. Vinsot, O. Bildstein, M. Jullien, P. Chiquet, D. Broseta, **V. Lagneau** (2007) “Are ‘caprocks’ safe seals for CO₂?”, *1st French-German symposium on Geological Storage of CO₂*, GeoForschungsZentrum, Potsdam, Germany 21-22 june
16. Sterpenich J., **V. Lagneau**, V. Lachet, M. Lescanne, and M. Azaroual (2007) “The role of co-injected gases on CO₂ injection : simulation of thermodynamic properties of water-salt-gas mixture under geological storage conditions”, *1st French-German symposium on Geological Storage of CO₂*, GeoForschungsZentrum, Potsdam, Germany 21-22 june

17. Le Gallo Y., L. Trenty, **V. Lagneau**, P. Audigane, O. Bildstein, C. Mugler, and E. Mouche (2007) “Recent development for long term modeling of CO₂ storage”, *1st French-German symposium on Geological Storage of CO₂*, GeoForschungsZentrum, Postdam, Germany 21-22 june
18. Carrayrou J., **V. Lagneau** (2007) “The reactive transport benchmark proposed by GdR MoMaS : Presentation and first results”, *EUROTHERM 81*, Reactive Heat Transfer in Porous Media, Albi, France 4-6 june
19. Jacquemet N., J. Pironon, **V. Lagneau**, and J. Saint-Marc (2007) “Well cement ageing in various H₂S-CO₂ fluids at high pressure and temperature – experiments and modeling”, *3rd meeting of the well bore integrity network*, Santa Fe, NM, USA 12-13 march
20. De Lucia M., De Fouquet C., Lagneau V. (2006) “Methodological study of reactive transport in complex geochemical systems : preliminary results”, *Annual Conference of the International Association of Mathematical Geology*, Liège, Belgium
21. Regnault O., **V. Lagneau**, and H. Schneider (2006) “Mesure expérimentale de la cinétique de carbonatation de la portlandite en présence de CO₂ supercritique, implications pour la séquestration géologique de dioxyde de carbone”, *Réunion des Sciences de la Terre*, Dijon 4-8 décembre
22. van der Lee, J., R. Barbarulo, H. Catalette, L. De Windt, **V. Lagneau**, D. Pellegrini, E. Pili, and L. Trotignon (2005) “Development and applications of reactive transport models in the framework of the Reactive Transport Consortium (PGT)”, *Migration '05 Conference*, Avignon, France september.
23. De Windt L., D. Pellegrini, and **V. Lagneau** (2002) “Fully coupled modelling of Cs and U migration in a layey rock disturbed by alkaline plume”, *TRePro 2002*, modelling of coupled transport reaction processes, pp. 5-8, Metz, V. and Pfingsten, W. and Lützenkirchen, J. and Schüssler (eds), Karlsruhe march.

A.8.7 Rapports techniques

Publication d’une quarantaine de rapports techniques depuis 1997.

Annexe B

Publications choisies

- B.1 Lagneau V., Jan van der Lee (2010) « Operator-splitting-based reactive transport models in strong feedback of porosity change : The contribution of analytical solutions for accuracy validation and estimator improvement », *Journal of Contaminant Hydrology*, 112, pp. 118-129.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Contaminant Hydrology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jconhyd

Operator-splitting-based reactive transport models in strong feedback of porosity change: The contribution of analytical solutions for accuracy validation and estimator improvement

Vincent Lagneau^{a,*}, Jan van der Lee^b^a Mines ParisTech, 35 rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau Cedex, France^b The Materials Ageing Institute, EDF R&D, Site des Renardières, 77818 Moret-sur-Loing Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 January 2009

Received in revised form 16 October 2009

Accepted 30 November 2009

Available online 29 December 2009

Keywords:

Reactive transport

Chemistry

Feedback

Variable porosity

Clogging

Analytical solutions

ABSTRACT

Reactive transport is a highly non-linear problem requiring the most efficient algorithms to rapidly reach an accurate solution. The non-linearities are increased and the resolution is even more demanding and CPU-intensive when considering feedback of dissolution or precipitation reactions on hydrodynamic flow and transport, commonly referred to as the variable porosity case. This is particularly true near clogging, which leads to very stiff systems and therefore small time-steps. The operator-splitting approach often cited is a widely use method to solve these problems: it consists in solving sequentially the transport then the chemistry part of the problem. Operator-splitting appears to be an accurate approach, provided that the solution is iteratively improved at each time-step.

The paper details analytical solutions and test-cases for this class of problems. They demonstrate that iterative improvement is then compulsory. They also helped develop an improved estimator/corrector method which allows to reach convergence faster and to reduce stiffness. The efficiency improvement is significant as illustrated by an example of carbonation of a cement paste, a well-known problem that leads to complete clogging of the interface layer.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Simulation of hydrodynamic transport of strongly reactive chemicals is generally computationally intensive and sometimes even prohibitively CPU consuming (Saaltink et al., 2001). The usual modeling approach consists in solving the problem at the scale of the Representative Elementary Volume (REV, Bear, 1972), i.e. on a scale large enough to average out details of the pore structure. One of the benefits of this approach is that it can tackle relatively large systems within reasonable CPU limits. Examples include simulations of radioactive waste repositories (De Windt et al., 2006), stabilization of industrial wastes (De Windt et al., 2007) and aquifer contamination (Charlet et al., 2007; Spiteri et al., 2007), to cite only a few.

Dissolution and precipitation of solid phases tend to modify the volume and the structure of the porous medium, thus modifying flow and transport properties (Lagneau, 2000). Modification of these properties cannot be explicitly simulated by models based on the REV scale. They can be included, however, by means of geometrical assumptions (simplified geometries for the porous medium, (Lichtner, 1992; Kieffer et al., 1999; Lagneau, 2000)) or empirical laws (e.g. Kozeny–Carman for permeability (Carman, 1937; Chilingarian et al., 1992), or Archie's law of diffusion (Archie, 1942; Chilingarian et al., 1992)). No general relationship exists, and the field is still an active research area.

The feedback of chemical reactions on transport properties adds another non-linearity to the system, requiring efficient algorithms to reach an accurate solution in reasonable computer time. The correct simulation of such feedback systems is fundamental in numerous domains. For instance, some radioactive waste geological storage scenarios involve

* Corresponding author.

E-mail address: vincent.lagneau@mines-paristech.fr (V. Lagneau).

clay–cement interfaces, which are known to lead to a strong local reduction of the porosity (Trotignon et al., 2007; De Windt et al., 2008); failing to take this phenomenon into account can seriously damage the quality of predictive simulations. Other domains include for instance slag-heap leaching (where pyrite oxidation can lead to the formation of high molar volume gypsum, e.g. Kohfahl et al., 2008) or transport in fractures (whose opening or closure are controlled by calcite plugging, e.g. MacQuarrie and Mayer, 2005).

The literature displays a variety of applications performed with several reactive transport codes, including chemical feedback on transport, over the last 15 years (e.g. Steefel and Lasaga, 1994; Wagner et al., 2005; Gherardi et al., 2007; Samper et al., 2008). However, efficiency and accuracy are still two keys for these CPU-demanding resolutions. In this paper, the authors want to precisely detail the coupling algorithms, with respect to both aspects, with a focus on simulation with significant feedback of chemistry on hydrodynamics. The first aim is to ensure accuracy, which is of the utmost importance if reactive transport simulations are to be trusted for operational use. Then, the efficiency issue is addressed with a view to keep resolution times at a reasonable level. Throughout the process, applications are performed with the versatile reactive transport code HYTEC (van der Lee et al., 2003), developed at Mines-ParisTech, and based on a sequential iterative algorithm whose formalism and equations are displayed in Section 2. Note however that the validation and the improvements proposed on the sequential iterative approach would hold for any code based on this formalism.

A methodology is developed to test the validity of the algorithms: two simple problems, with analytical solutions, are examined; comparing simulation results to the analytical solutions offers a means of choosing the most suited method. After the validation of the algorithm, some general observations show a way to fine-tune it to improve its speed of convergence (Section 3). Finally, in Section 4, an application with a strong feedback of porosity is proposed: the simulation of cement carbonation. Beyond the simulation results, the effect of the optimization is monitored as compared to the natural algorithm.

2. Verification of the accuracy of the algorithm

2.1. Theory of the sequential approach with feedback of chemistry on transport

Two main classes of algorithms are found in the literature: global implicit and operator-splitting (Yeh and Tripathi, 1991; Carrayrou et al., 2004). The latter, which consists in the sequential resolution of the transport- and the chemical-part of the systems, has several advantages: among which are the reduction of the size of the systems and the possibility to develop the resolution modules separately (van der Lee et al., 2003). Here we focus on the operator-splitting with iterative improvement: transport and chemistry are repeatedly solved one after the other until convergence is reached with respect to some fixed point. The method guarantees the accuracy of the solution without time-step criteria (Yeh and Tripathi, 1991).

The necessity to solve the coupled flow problem following an implicit approach is not discussed in this paper. It seems

unnecessary due to the difference in relaxation time for the flow equation on the one hand, and the chemical and transport equations on the other. It is therefore sufficient to solve the flow equation at the beginning of the time-step, then to iteratively solve the chemistry, transport and porosity problem. At the end of the time-step, the permeability field is updated according to porosity changes, to prepare for the resolution of the flow problem at the next time-step.

The usual approach to solving chemical systems is based on the principal components formalism (Lichtner et al., 1996): the unknowns are limited to the total concentrations \tilde{c}_j of a limited number of basis species (components). The concentration of all the species in the system can be computed with the chemical operator $\mathcal{C}(\tilde{c}_j)_{j \text{ components}}$. The resolution of the advective/dispersive equation in porous media is then required for all the components (de Marsily, 1986; Lichtner et al., 1996):

$$\frac{\partial \omega c}{\partial t} = \mathcal{T}(c) - \frac{\partial \omega \bar{c}}{\partial t}$$

$$\mathcal{T}(c) = \text{div} \left(D_e \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c - c \cdot \overrightarrow{U} \right)$$

where ω is the porosity, D_e the effective diffusion/dispersion coefficient (as opposed to $D = D_e/\omega$ the pore diffusion), and \overrightarrow{U} the local filter velocity. The transport operator can be noted \mathcal{T} . In this equation, we separate the mobile part of the total concentration c (aqueous complexes and colloids) from the immobile part \bar{c} (minerals, surface complexation, etc). Finally, the evolution of the porosity is obtained by a balance of the volumes of all the minerals in the system:

$$\omega = 1 - \sum_{m \text{ minerals}} V_m \omega c_m \quad (1)$$

or equivalently

$$\frac{d\omega}{\omega} = - \frac{df}{1+f} \quad \text{with } f = \sum_{m \text{ minerals}} V_m c_m \quad (2)$$

where V_m is the molar volume (L mol^{-1}) and c_m the concentration of mineral m in mol L^{-1} of solution. The concentration in mol L^{-1} of medium, C_m , is obtained as follows:

$$C_m = \omega c_m. \quad (3)$$

The quantity C_m does not depend on the porosity, and can only change if the mineral m dissolves or precipitates. On the contrary, c_m evolves with mineral reactions, but also with porosity changes (even if m is a non-reactive mineral).

The sequential resolution of these equations consists in numerically solving the transport, then the chemistry. Accuracy is insured by iterating until the model converges to a fixed point. We thus build a sequence for all the components $(\tilde{c}_j^{t+\delta t, p}, c_j^{t+\delta t, p}, \bar{c}_j^{t+\delta t, p})_{j \text{ components}}$, where $p = 2i + 1$ after a transport step and $p = 2i + 2$ after a chemistry step:

- (1) resolution of the transport for one time-step:

$$\frac{\omega^{\zeta} c_j^{t+\delta t, 2i+1} - \omega^t c_j^t}{\delta t} = \mathcal{T}(c_j) - \frac{\omega^{\zeta} \bar{c}_j^{t+\delta t, 2i} - \omega^t \bar{c}_j^t}{\delta t} \quad (4)$$

where (c_j^t, \bar{c}_j^t) is the solution at the current time, $(c_j^{t+\delta t, 2i}, \bar{c}_j^{t+\delta t, 2i})$ is the solution of the chemical module for the new time at the previous iteration, and ζ stands for the time-discretization for the porosity (see below).

- (2) resolution of the speciation, using the local values of the total concentrations as given by the transport operator: $\mathcal{C}(c_j^{t+\delta t, 2i+1} + \bar{c}_j^{t+\delta t, 2i})_{vj}$. The speciation allows us to discriminate between fixed and mobile fractions (for transport purposes), and to calculate the mineral volumes (to feed the porosity Eqs. (1) and (2)).

Eq. (3) shows that the concentration of the minerals (even inert ones) evolves due to porosity changes. For consistency's sake, the mineral concentrations must therefore be updated to follow porosity evolutions. Porosity appears in Eq. (4): directly in the accumulation term, and indirectly through the diffusion/dispersion coefficient and the velocity field. It is important to determine whether the porosity can be used explicitly (i.e. updated after each time-step only, $\zeta = (t)$) which is less CPU consuming: the transport parameters are then updated less frequently, and the transport matrices have only to be recalculated at each time-step rather than each coupling iteration. Or alternatively, if a more robust implicit approach is required: $\zeta = (t + \delta t, 2i)$. To answer this question, we developed two simple problems and their subsequent analytical solutions. Confronting the explicit/implicit choices in these analytical solutions will be conclusive as to the accurate algorithm.

2.2. Reaction-only test-case

The first case developed for this study can be solved by using the reactive transport formalism although no actual transport is involved. Diffusion is eliminated by insuring the absence of concentration gradients, i.e. appropriate initial and boundary conditions. The system contains a single mineral A(m) (of concentration \bar{c}), consisting of a single component A(aq) (of concentration c). The growth of mineral A(m) is simulated with the following kinetic law:

$$\begin{cases} A(m) \rightleftharpoons A(aq) \\ \frac{d\omega\bar{c}}{dt} = -kS_s(\omega) \left(1 - \frac{c}{K}\right) \\ \frac{d\omega c}{dt} = -\frac{d\omega\bar{c}}{dt} \end{cases}$$

where K is the solubility constant of the mineral, k the kinetic rate ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), and S_s the specific surface area ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ of rock).

The overall system (for a water-saturated media) is described by the following system of equations:

$$\begin{cases} \frac{d\omega c}{dt} = -\frac{d\omega\bar{c}}{dt} & \text{(conservation of mass)} \\ \frac{1}{V_m} \frac{d\omega}{dt} & \text{(conservation of volume)} \end{cases} \quad (5)$$

The detailed resolution, given in Appendix A, is based on the direct substitution so that the porosity remains the only variable of the system, and uses a simple relationship be-

tween porosity and the evolution of the specific surface area. The overall solution is then:

$$c(t) = \frac{1/V_m - K\zeta(t)}{1 - \zeta(t)}$$

where $\zeta(t) = \frac{c_0 - 1/V_m}{c_0 - K} \exp\left[-\frac{k}{K}(KV_m - 1)S_0 t\right]$ (6)

$$S_s(\omega) = \omega S_0$$

2.3. Reactive transport test-case

A second simple problem is proposed to test the behavior of the proposed algorithm in the presence of (diffusive) transport. The chemical system is the same as before, and a diffusive transport component has been added. The system is described by the following equations:

$$\begin{cases} A(m) \rightleftharpoons A(aq) & \text{with } K = c_{\text{equil.}} \\ \frac{d\omega c}{dt} = kS_s(1 - c/K) \\ \frac{\partial \omega c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e(\omega) \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial \omega \bar{c}}{\partial t} \end{cases}$$

We carefully chose the initial and boundary conditions to simplify the resolution (Fig. 1): initial solute concentration at equilibrium with A(m), over-saturation imposed at the inlet. The system is therefore always at equilibrium or over-saturated, which eliminates non-linearities due to the presence or absence of a mineral in an under-saturated state.

The system follows the system of equations:

$$\begin{cases} \frac{\partial \omega c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e(\omega) \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial \omega \bar{c}}{\partial t} \\ \frac{\partial \omega \bar{c}}{\partial t} = -kS(\omega) \left(1 - \frac{c}{K}\right) = -\frac{1}{V_m} \frac{\partial \omega}{\partial t} \end{cases} \quad (7)$$

As in the previous problem, we need to inject information relative to the evolution of the pore structure. To keep the system simple, we used $S(\omega) = \omega S_0$ and $D_e(\omega) = \omega D_0$.

The resolution is detailed in Appendix B: it relies on a simplification of the system, valid under small local gradients of porosity, which reduces the system to an ODE equation of the aqueous concentration only. Porosity and mineral concentrations are recovered in an independent step. Although quite complex (Eq. (B.4)), the solution can be further simplified under quasi stationary state (transport fast compared to chemistry), and yields the asymptotically simplified solution:

$$\begin{cases} c(x, t) = Ae^{\Omega x} + Be^{-\Omega x} + K \\ \omega(x, t) = \omega_0 \exp\left[-V_m k S_0 / K (Ae^{\Omega x} + Be^{-\Omega x}) t\right] \end{cases} \quad (8)$$

with $A = \frac{c_0 - K}{1 - e^{2\Omega L}}$, $B = \frac{c_0 - K}{1 - e^{-2\Omega L}}$ and $\Omega = \sqrt{kS_0 / (KD_0)}$.

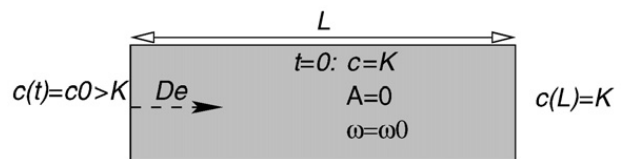


Fig. 1. Schematic representation of the second analytical problem.

2.4. Implicit or explicit approach: model validation

The sequential iterative algorithm was implemented in the reactive code HYTEC, using the two methods: explicit ($\zeta = (t)$) or implicit ($\zeta = (t + \delta t, 2i)$) reference to the porosity in the discrete transport Eq. (4). Moreover, a third, crude method was tested, where the mineral concentrations (in mol L^{-1} of solution) were not updated for porosity changes.

The numerical results were compared to the analytical solutions in the two problems. Realistic parameters were chosen, by assuming a medium composed of quartz in a

simplified silica system. A high initial concentration in A(aq) was chosen so that the system remained over-saturated:

$$\left\{ \begin{array}{l} K = 0.1 \text{ (as per } \text{mol m}^{-3}, \text{ i.e. } c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ at equilibrium)} \\ k = 2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ V_m = 4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ S_0 = 10^4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ of porous medium} \\ c(0) = 1000 \text{ mol m}^{-3} \end{array} \right.$$

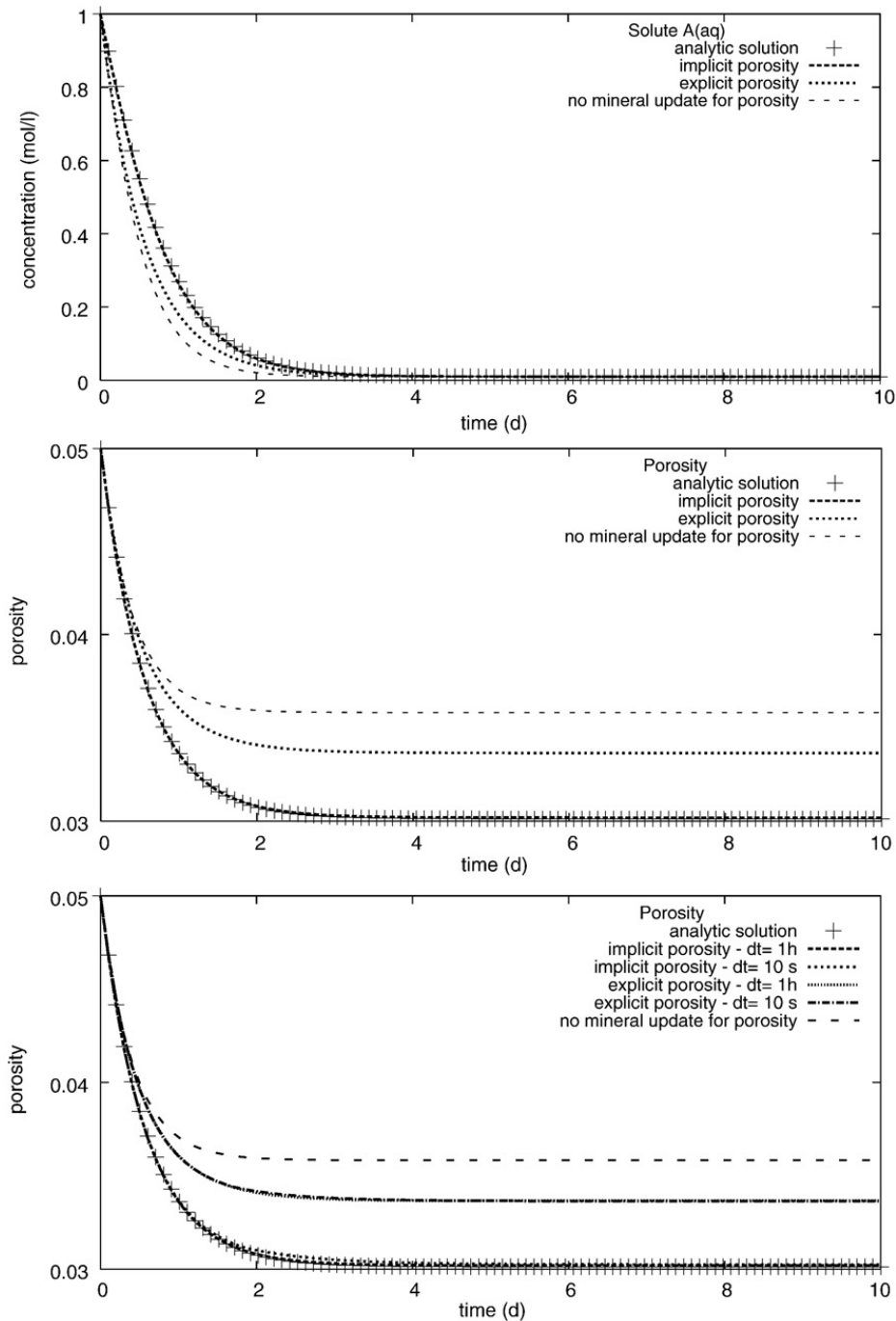


Fig. 2. Simple system without transport. Illustration of the evolution of solute concentration (top) and porosity (middle) for the analytical solution and three resolution algorithms: the crude method without mineral concentration update for porosity, explicit and implicit porosity updates. The effect of the time-step is given with simulations using constant time-step 1 h and 10 s for both formulations (bottom).

The transport parameters were arbitrarily to $D_0 = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $\omega(0) = 0.79$.

Fig. 2 shows the analytical results compared with the different numerical methods for the reaction-only test-case. It is immediately clear that the crude method leads to wrong results (even for inert minerals). The explicit method is also in error with an amplitude about half of that of the crude method. Only the implicit method gives excellent results, so that we now focus on this method only.

Curiously, reducing the time-step does not seem to improve the accuracy of the explicit (non-iterative) formulation (Fig. 2, bottom).

However, we still have to demonstrate that the implicit approach is correct in really coupled transport and chemistry problems. Fig. 3 shows the comparison between the analytical and the implicit resolution results for the reactive transport test-case. The solute concentration profiles are superimposed for five different values of time, demonstrating that the quasi stationary state approximation for the solute concentrations is valid.

The predicted profiles of mineral $A(m)$ and the porosity are in very good agreement with the analytical solution as illustrated by Fig. 4. As anticipated, the agreement with the analytical solution deteriorates slightly for higher values of time: indeed, as the spatial gradient of porosity builds up, the approximation on the cross-term of Eq. (B.2) becomes invalid, introducing errors in the analytical solution.

The conclusions from the two analytical problems are straightforward: an accurate solution requires a method which takes the porosity change into account *implicitly*, i.e. at each coupling iteration. Accordingly, the correct coupling algorithm completes the scheme outlined in Section 2.1:

(1) Transport resolution:

$$\forall \text{ components } j, \frac{\omega^{t + \delta t, 2i} c_j^{t + \delta t, 2i + 1} - \omega^t c_j^t}{\delta t} \quad (9)$$

$$= \mathcal{T}(c_j) - \frac{\omega^{t + \delta t, 2i} \bar{c}_j^{t + \delta t, 2i} - \omega^t \bar{c}_j^t}{\delta t}$$

(2) Chemical speciation:

$$\forall \text{ nodes}, \mathcal{C}(c_j^{t + \delta t, 2i + 1} + \bar{c}_j^{t + \delta t, 2i})_{vj} \quad (10)$$

provides the speciation and in particular the mineral concentrations, the total fixed concentrations $\bar{c}_i^{t + \delta t, 2i + 2}$

(3) Modification of the porosity:

$$\forall \text{ nodes}, \omega^{t + \delta t, 2i + 2} = f(c_m^{t + \delta t, 2i + 2}) \quad (11)$$

and update of the mineral concentrations (in mol L^{-1} of solution) to accommodate the porosity change.

Steps 1–3 must be repeated until the fixed point is reached:

$$\text{test } \forall j, \|\bar{c}_j^{t + \delta t, 2i + 2} - \bar{c}_j^{t + \delta t, 2i}\|_{\infty} < \varepsilon \times \|\bar{c}_j^{t + \delta t, 2i}\|_{\infty}$$

where ε is the precision of coupling, and $\|\cdot\|_{\infty}$ refers to the spatial discretization. The convergence test is performed after step 3, using the fixed fractions \bar{c}_j . Convergence is immediate for mobile species, whose precise speciation does not modify the total mobile fraction for the transport step, thereby not interfering with the convergence of the coupling.

This algorithm is the base of the HYTEC resolution scheme. It also includes a heuristic control of the time-step, based on the number of iterations required to reach convergence. If this number is larger than a user-defined threshold (default value 20), HYTEC continues with the resolution with a time-step decreased by a user-defined increment (default 5%); alternatively, if convergence is reached faster, the time-step is increased by the same increment. When convergence is not reached after a limit (default 60 iterations), HYTEC considers a failed convergence, goes back one time-step before resuming the resolution with a 30% decreased time-step. All through the simulation, the time-step remains bounded by the Courant criterion, which can be made sloppier by the user for semi-implicit or implicit time-discretization schemes for the transport.

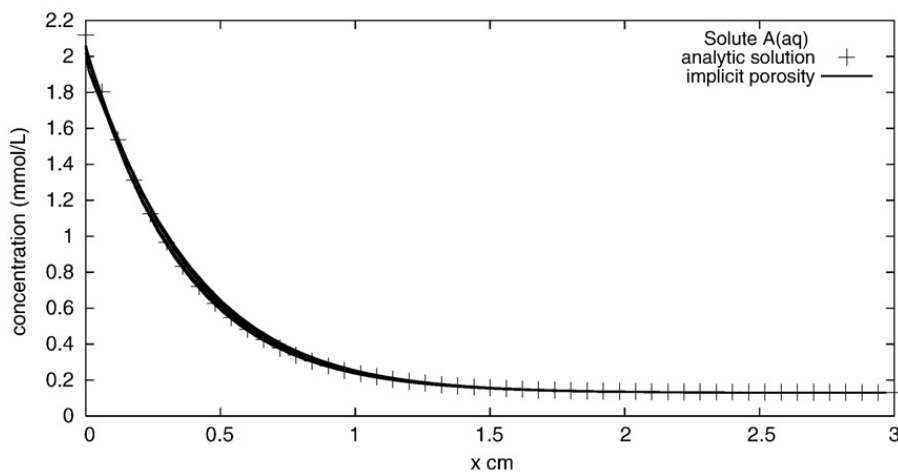


Fig. 3. Second analytical problem, reactive transport, solute profile; the quasi stationary state analytical solution, and HYTEC numerical solution algorithm (using the implicit algorithm for porosity feedback) for five different values of time: the solute profile is indeed quasi independent of time.

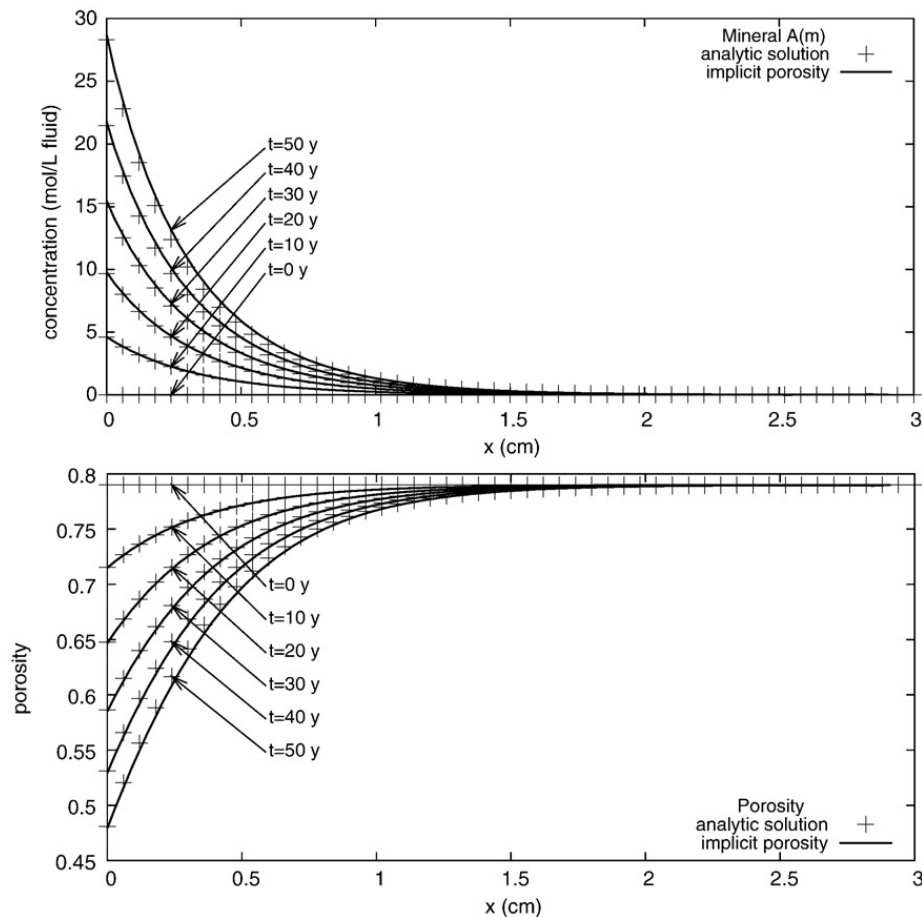


Fig. 4. Second analytical problem, reactive transport, mineral (top) and porosity (bottom) profiles for five different values of time: analytical solution and numerical solution by HYTEC, using the implicit algorithm for porosity feedback.

3. Optimization of the algorithm

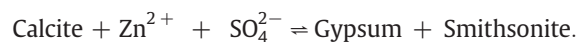
The previous sections have demonstrated that an iteratively improved sequential approach is accurate for problems with feedback of chemistry on transport, provided porosity changes are taken into account implicitly. The latter condition has a CPU consumption penalty. In this section, it is shown how CPU time can be reduced by a careful choice of the starting point (or estimator) of the fixed-point algorithm.

Remember that the algorithm consists in finding, for each time-step, the fixed point of the sequence $((c_j^{t+\delta t,p})_{j \text{ component}}, (\bar{c}_j^{t+\delta t,p})_{j \text{ component}}, \omega^{t+\delta t,p})$ using Eqs. (9)–(11). Just like any fixed-point algorithm, the starting point plays a role in the speed of convergence: any value (close enough to the solution) is acceptable, provided that porosity and concentrations are consistent. A natural choice, though not necessarily the best, is to use the result of the previous time-step as the starting point for the calculations:

$$\begin{cases} \bar{c}^{t+\delta t,0} = \bar{c}^t \\ \omega^{t+\delta t,0} = \omega^t \end{cases} \quad (12)$$

To investigate this point, we define a simple test system. We consider a column of porous medium containing calcite and flushed with a sulphuric-acid solution containing zinc (Fig. 5). The considered transport mechanisms are advection, dispersion and diffusion.

Furthermore, we assume thermodynamic equilibrium conditions; hence, calcite is dissolved and, due to the input of sulphates and zinc, gypsum and smithsonite are formed. These minerals increase significantly the total mineral volume of the column (Lagneau, 2000):



The simulations show the formation of a reacting front, associated with a decrease in porosity. A closer look at the numerical behavior of the system (Fig. 6), reveals that the front changes cells only (at first glance) when the calcite is completely exhausted.

The evolution of porosity on the one hand, and of the product porosity by mineral concentrations (in mol L^{-1}

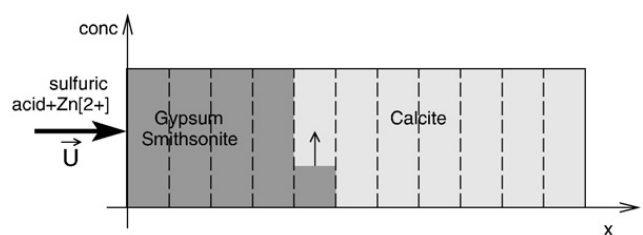


Fig. 5. Schematic of the simple model to test the optimization of the fixed-point initial estimator.

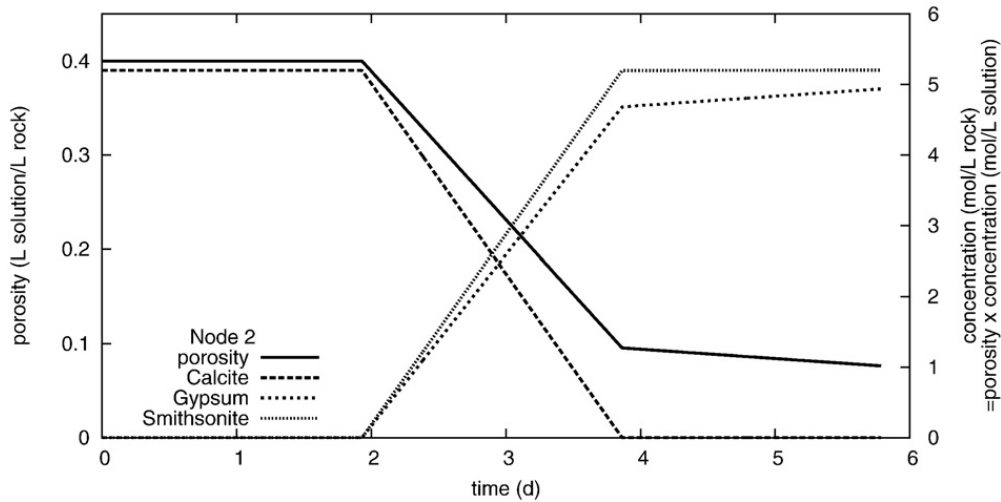


Fig. 6. HYTEC results of the simple model to test the optimization of the fixed-point initial estimator: evolution of the minerals and porosity in a single cell.

of solution) on the other hand, are linear in time. This observation can be reproduced easily with an analytical resolution of the discrete system. Based on this observation, an improved estimator can be proposed, i.e.:

$$\begin{cases} \frac{\Delta_{t \rightarrow (t + \delta t, 0)}(\omega)}{\delta t} = \frac{\Delta_{(t - \delta t') \rightarrow t}(\omega)}{\delta t'} \\ \frac{\Delta_{t \rightarrow (t + \delta t, 0)}(\omega \bar{c})}{\delta t} = \frac{\Delta_{(t - \delta t') \rightarrow t}(\omega \bar{c})}{\delta t'} \end{cases}$$

or, more precisely:

$$\begin{cases} \omega^{t_k + 1, 0} = \omega^{t_k} + \frac{t_k + 1 - t_k}{t_k - t_{k-1}} (\omega^{t_k} - \omega^{t_{k-1}}) \\ \bar{c}^{t_k + 1, 0} = \frac{\omega^{t_k}}{\omega^{t_k + 1, 0}} \bar{c}^{t_k} + \frac{t_k + 1 - t_k}{t_k - t_{k-1}} \frac{\omega^{t_k} \bar{c}^{t_k} - \omega^{t_{k-1}} \bar{c}^{t_{k-1}}}{\omega^{t_k + 1, 0}} \end{cases} \quad (13)$$

This starting point provides a (much) closer estimate of the solution. In the above problem, this estimator is actually exact as long as the front does not change cells.

4. Application: cement carbonation

After the demonstration on this specific test-case, we applied the iterative algorithm, with the improved estimator, on more complex systems. The difference in computational effort for the normal and the improved estimators will therefore be highlighted. One such system is the simulation of cement carbonation: the problem is inherently difficult for reactive transport codes due to strongly coupled chemical and hydrodynamic processes. The hydrolysis of the cement phases (hydrated calcium silicates CSH, calcium sulphoaluminates) leads to a release of calcium which diffuses towards the interface; there, it reacts with the carbonates of the leaching solution. Accordingly, a thin but nearly non-porous calcite crust forms at the interface (Badouix et al., 1998; van der Lee et al., 2008).

HYTEC, with the implicit algorithm and the improved estimator, was used to simulate the case of a simplified Portland type cement (CEM I), where the CSH gel continuum

is represented by three discrete characteristic minerals with decreasing Ca/Si ratio: 1.8, 1.1, and 0.8 (Table 1). This simplified description of the gel continuum has been introduced by Adenot and Buil, 1992: each discrete CSH mineral equivalent accounts for a behavioral zone of the CSH gel in the Ca–Si–pH graph; the higher the calcium content, the higher the equilibrium pH. Initial cements, containing portlandite, have a high pH (around 12.5), and their hydrolysis leads to lower calcium-content phases and lower equilibrium pH.

In this model, degradation is due to the contact with a fluid at pH = 7 and $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$ molal. As expected under these conditions the cement hydrolyzes with a characteristic sequence of mineral fronts with a decreasing calcium content and pH (Fig. 7). The overall result is an increase in the porosity in the profile for more degraded cement. The calcium leached from the degraded cement diffuses towards the interface with the attack solution, where the carbonate content allows for the precipitation of a thin calcite crust. Calcium is thus re-concentrated locally from the larger leached area, leading to a local and sharp decrease of the porosity.

The system is numerically hard to handle, since it leads to a very high concentration of calcite (up to 27 mol L^{-1} of rock) and a porosity which drops down to nearly 0. As a result, the mineral concentration expressed in mol L^{-1} of solution (concentration in mol L^{-1} of rock divided by the porosity)

Table 1
Chemical properties of the mineral phases in the cement carbonation simulation.

Mineral	Formula	log K	Molar volume
Portlandite	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} - 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	– 22.56	33.1 ml mol ^{–1}
CSH1.8	$\rightleftharpoons 1.8\text{Ca}^{2+} - 3.6\text{H}^+ + \text{SiO}_2(\text{aq}) + 3.6\text{H}_2\text{O}$	– 32.58	86.7 ml mol ^{–1}
CSH1.1	$\rightleftharpoons 1.1\text{Ca}^{2+} - 2.2\text{H}^+ + \text{SiO}_2(\text{aq}) + 2.2\text{H}_2\text{O}$	– 17.00	63.5 ml mol ^{–1}
CSH0.8	$\rightleftharpoons 0.8\text{Ca}^{2+} - 1.6\text{H}^+ + \text{SiO}_2(\text{aq}) + 1.6\text{H}_2\text{O}$	– 11.07	53.5 ml mol ^{–1}
Calcite	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} - 2\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	– 1.85	36.9 ml mol ^{–1}

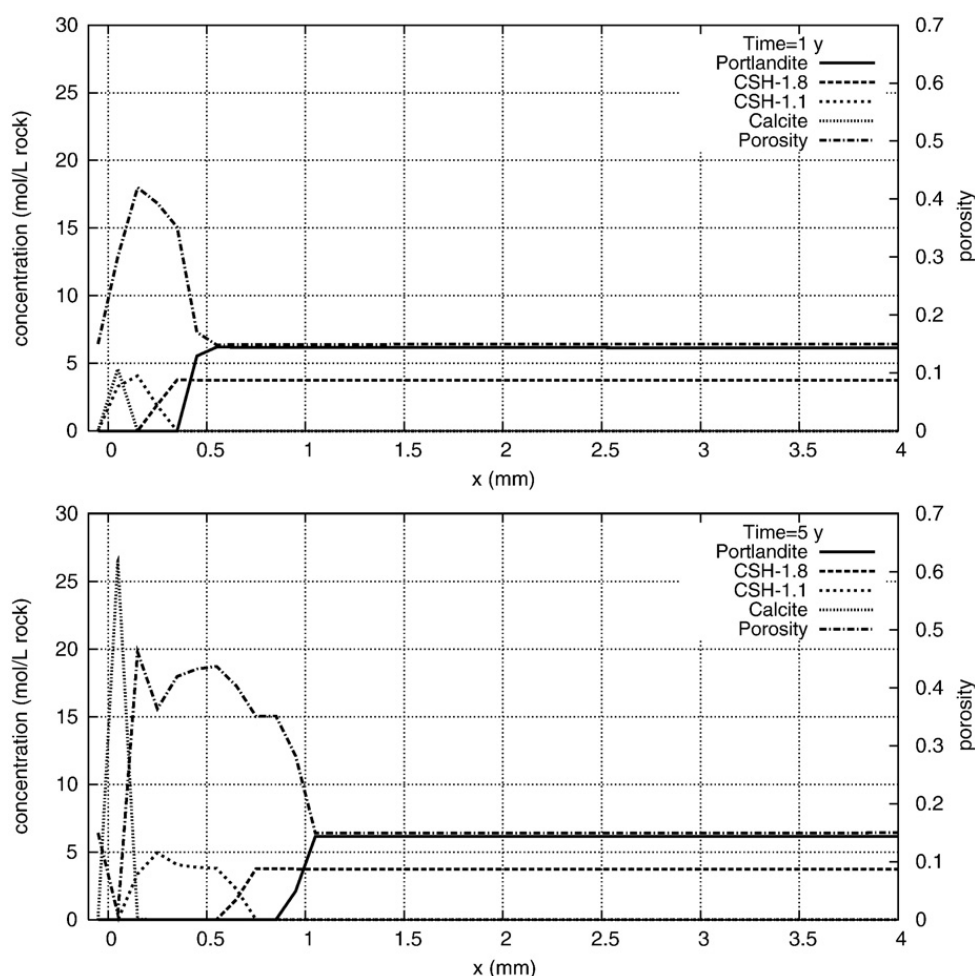


Fig. 7. Profiles of main mineral phases and porosity during degradation and carbonation of a cement. A sharp drop in the porosity is observed at the cement–fluid interface.

tends towards infinity and introduces a numerical instability of type $0 \times \infty$ in the accumulation term $\delta\omega\bar{c}/\delta t$.

The performance of the simple estimator (Eq. (12)) and of the improved one (Eq. (13)) was monitored via the number of coupling iterations required to reach convergence at each time-step. The improved estimator requires a single iteration per time-step, except at some points when the front moves to an adjacent cell: here, the number of iterations reaches about 20. Indeed, when the front changes cells, the mineral assemblage changes in two cells over the time-step: complete depletion of the primary mineral in the first cell, creation of new secondary minerals in the second cell. In these conditions, the improved estimator leads to inaccurate predictions, and iterations are required to reach convergence.

On the contrary, the simple estimator constantly requires about 20 iterations, except at times when the fronts change cells, in which case it is reduced to a few iterations (note that the number of 20 iterations is a consequence of the code time-step management: HYTEC automatically reduces the time-step as soon as the number of iterations exceeds the threshold of 20). Indeed, the simple estimator basically states that no reaction occurs between t and $t + dt$, the reactions being corrected over the coupling iterations. Consequently,

the higher the amount of reacting material, the higher the number of iterations. When the reacting front changes cells, the amount of reaction is shared between the two cells, and since the system is solved globally, the coupling sees lower local reacting quantities, so that the number of iterations is lower.

The observations are illustrated by Fig. 8, i.e. the cumulative number of iterations required to complete the simulation. Note that the cumulative number of iterations for the simple estimator soars when sealing becomes effective at the interface. Not only does it require a large number of iterations per time-step, but the time-step size is also dramatically reduced due to the automatic time-step adjustment to keep the number of iterations at a reasonable level.

With the higher performance of the improved estimator, no noticeable numerical difficulties emerge, even after nearly complete clogging. Moreover, it is interesting to note that, as diffusivity drops by several orders of magnitude at the interface, the cement becomes protected from further degradation, leading to a strong decrease in hydroxide release. The system becomes almost completely sealed. The remaining degradation of the portlandite creates a rise in the Ca/Si ratio of the previously hydrolyzed CSH until full

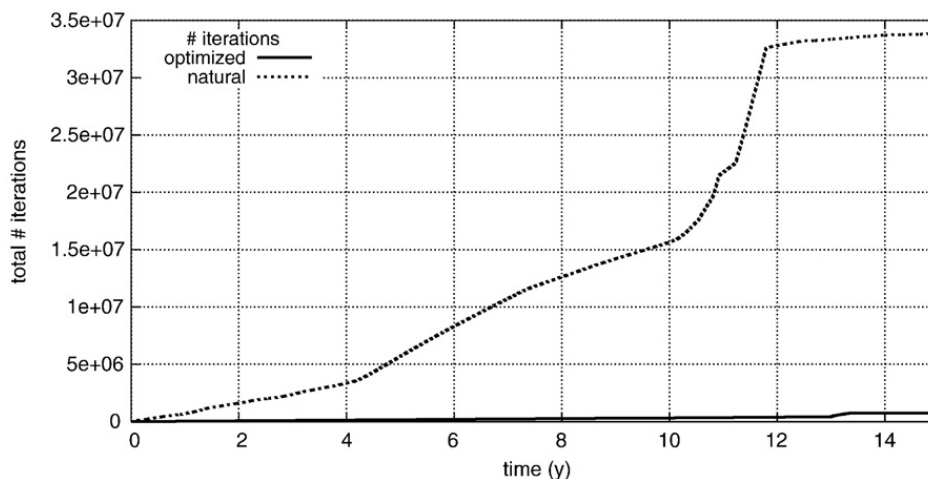


Fig. 8. Number of iterations required to solve the cement carbonation problem for two types of estimators: cumulative iterations during the simulation for the natural and the improved estimators.

equilibrium is reached. Subsequently, a limited form of self-healing is predicted by the modeling (Fig. 9).

5. Conclusions

Scientists involved in reactive transport modeling are always confronted by a trade-off between accuracy and efficiency. This paper deals with both aspects, proposing novel analytical solutions for strongly reactive test-cases with variations of porosity due to mineral dissolution and/or precipitation. The test-cases can be simulated with any reactive transport model. The application of HYTEC, which uses implicit and explicit methods to deal with porosity variations, leads to the unambiguous conclusions that only the implicit implementation produces accurate solutions for any time-step size. Implicit methods, however, are CPU consuming, hence optimization remains a critical issue.

The operator-splitting method has several interesting advantages provided iterations are used to achieve an accurate solution. The better the estimate of the unknowns (e.g. immobile fractions) at the beginning of each time-step, the less iterations are required. Instead of estimating the unknowns based on the results of the previous time-step, we propose to estimate the unknowns by the values which they are predicted to reach at the end of the next time-step. The method, which is simple and based on the simulation history only, leads to a dramatic decrease in the number of iterations required for each time-step: a single iteration is often enough. It is worth noting that although developed along a specific simple test-case, the efficiency is still improved for applications on more complex systems, including several sharp minerals fronts, or smoother fronts due to sorption or kinetics.

The new estimation method has been implemented in HYTEC and applied to many different test-cases, among which a few are outlined in this paper. It is observed that the convergence rate is improved for nearly all cases, whatever reaction processes are involved. HYTEC sometimes reduces the time-step when it encounters stiff or numerically difficult points in the simulation. At these specific moments, the

conservative estimator is often more efficient. Hence, the model should be able to detect these moments and adapt the estimation method as a function of these events.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Ple Gochimie Transport for its financial support to the development of the HYTEC code. The authors are also indebted to two anonymous reviewers for their constructive and detailed comments which greatly helped improve the quality of the paper.

Appendix A. Analytical resolution of the reaction-only test-case

The reaction-only test-case is described by the following equations:

$$\begin{cases} \frac{d\omega c}{dt} = -\frac{d\omega \bar{c}}{dt} & \text{(conservation of mass)} \\ = \frac{1}{V_m} \frac{d\omega}{dt} & \text{(conservation of volume)} \end{cases} \quad (A.1)$$

The system of equations, and its subsequent resolution, would still hold in a stationary unsaturated case: porosity should then be multiplied by the reduced water saturation in all terms of the equation. The resolution of this case is obtained in several steps. First, Eq. (A.1) shows that $\omega \bar{c}$ is a function of ω only, given by an ordinary differential equation (ODE). Second, by developing the ωc time derivative, it is possible to separate c and ω in a second ODE. The two equations are readily solved:

$$\omega(t) = \omega_0 \frac{1 - c_0 V_m}{1 - c V_m} \quad (A.2)$$

$$\omega(t) \bar{c}(t) = \omega_0 \bar{c}_0 - \frac{\omega - \omega_0}{V_m} \quad (\text{molL}^{-1} \text{ medium}) \quad (A.3)$$

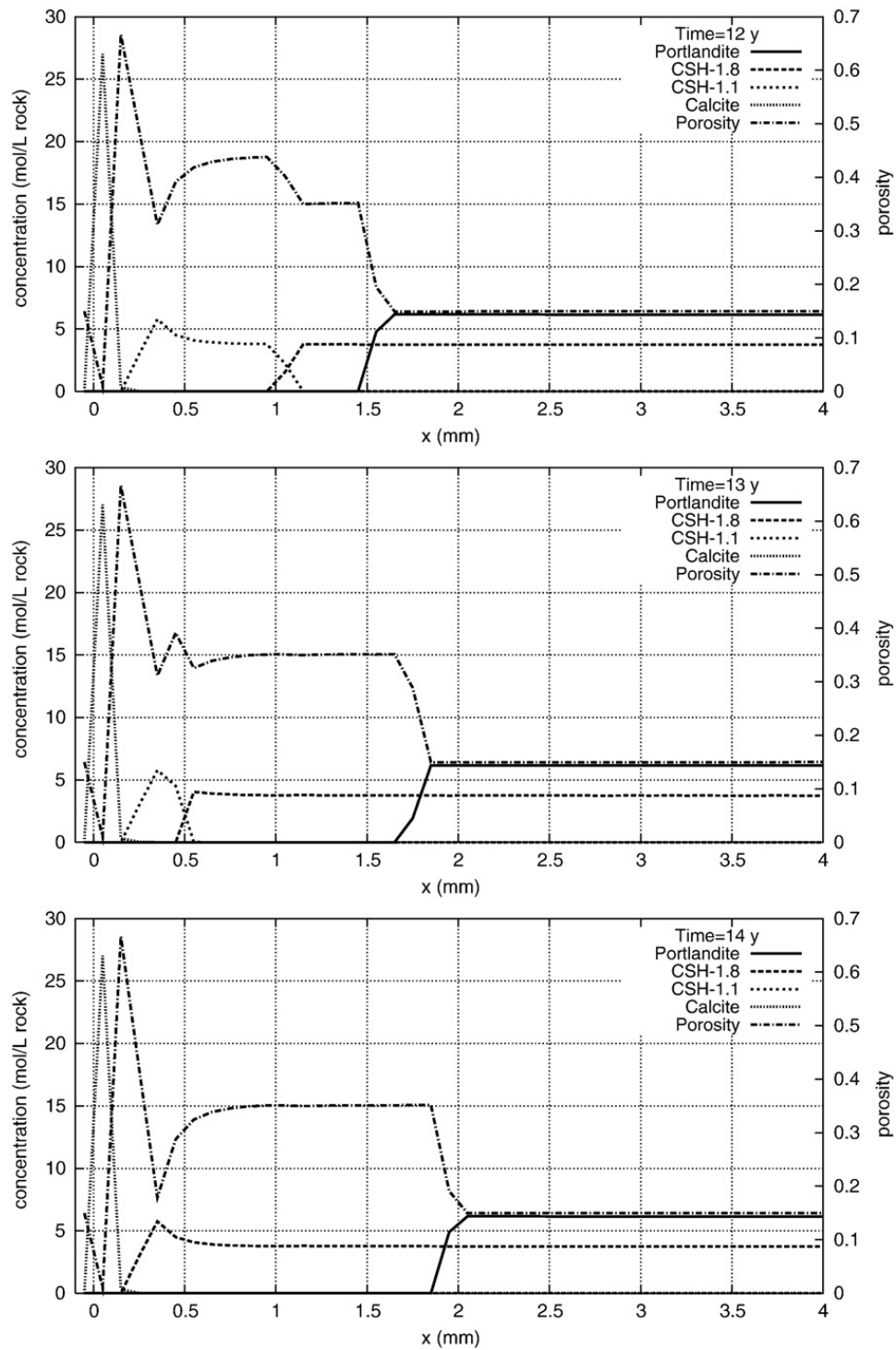


Fig. 9. Simulation of CEM I cement carbonation, illustrating profiles of minerals and porosity and a partial self-healing of the cement due to the formation of a calcite crust.

Finally, the aqueous concentration c can be expressed in an ODE, by substituting the kinetic law in the system, and eliminating the porosity ω . We then obtain the following reduced equation:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{kS_s(\omega)}{\omega} (1 - V_m c)(1 - c/K).$$

By using a very simple law to describe the variation of the specific surface area, i.e. $S_s(\omega) = \omega S_0$, we can obtain the following solution:

$$c(t) = \frac{1/V_m - K\zeta(t)}{1 - \zeta(t)}$$

$$\text{where } \zeta(t) = \frac{c_0 - 1/V_m}{c_0 - K} \exp\left[-\frac{k}{K}(KV_m - 1)S_0 t\right] \quad (\text{A.4})$$

$$S_s(\omega) = \omega S_0$$

Appendix B. Analytical resolution of the reactive transport test-case

The system follows the system of equations:

$$\begin{cases} \frac{\partial \omega c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e(\omega) \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial \omega \bar{c}}{\partial t} \\ \frac{\partial \omega \bar{c}}{\partial t} = -kS(\omega) \left(1 - \frac{c}{K} \right) = -\frac{1}{V_m} \frac{\partial \omega}{\partial t} \end{cases} \quad (B.1)$$

As in the previous problem, we need to inject information relative to the evolution of the pore structure. To keep the system simple, we used $S(\omega) = \omega S_0$ and $D_e(\omega) = \omega D_0$. Accordingly, the system can be rewritten as follows:

$$\begin{cases} \omega \frac{\partial c}{\partial t} + c \frac{\partial \omega}{\partial t} = \omega D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{V_m} \frac{\partial \omega}{\partial t} \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} = kV_m S_0 \omega \left(1 - \frac{c}{K} \right) \end{cases}$$

The first equation is transformed by gathering the differential terms for concentration on the one hand and porosity on the other hand, then by substituting the second equation in the final term for porosity. This leads to:

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \omega D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + kV_m S_0 \omega \left(\frac{1}{V_m} - c \right) \left(1 - \frac{c}{K} \right)$$

Let us assume that the cross-term of the derivative is negligible:

$$D_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \approx 0 \quad (B.2)$$

This is certainly true at the very beginning of the porosity evolution, when its spatial gradient is still small – an assumption which has to be verified *a posteriori*. Accordingly, the system can be simplified as follows:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + kV_m S_0 \left(\frac{1}{V_m} - c \right) \left(1 - \frac{c}{K} \right) \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} = kV_m S_0 \omega \left(1 - \frac{c}{K} \right) \end{cases} \quad (B.3)$$

The second equation is a straightforward ODE of c , which is solved straightforwardly. In the first equation, the porosity has completely disappeared. Note that the obtained partial derivative equation is close to the heat equation, with a particular solution $c_\infty(x, t)$, i.e. an associated homogeneous equation. The reduced equation is solved by using its eigenvalues composed in a Fourier series (Carslaw and Jaeger, 1959). Finally, initial and boundary conditions constrain the

parameters of the Fourier series. The solution for the system becomes:

$$\begin{cases} c(x, t) = c_\infty(x) - \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-\left(D_0 \frac{n^2 \pi^2}{L^2} + kS_0/K\right)t} \\ \omega(x, t) = \omega_0 \exp\left[kS_0 V_m / K \left((K - c_\infty(x))t \dots \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{D_0 \frac{n^2 \pi^2}{L^2} + kS_0/K} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-\left(D_0 \frac{n^2 \pi^2}{L^2} + kS_0/K\right)t} \right) \right] \end{cases} \quad (B.4)$$

with

$$\begin{cases} c_\infty(x) = Ae^{\Omega x} + Be^{-\Omega x} + K \\ A = \frac{c_0 - K}{1 - e^{2\Omega L}} \\ B = \frac{c_0 - K}{1 - e^{-2\Omega L}} \\ \Omega = \sqrt{kS_0 / (KD_0)} \\ \forall n \in \mathcal{N}^*, b_n = -2 \frac{K - c_0}{n\pi} [(-1)^n - 1] \dots \\ \quad - \frac{2n\pi}{\Omega^2 L^2 + n^2 \pi^2} [A(e^{\Omega L}(-1)^n - 1) + B(e^{-\Omega L}(-1)^n - 1)] \end{cases}$$

The series are absolutely convergent since the coefficients b_n accept an equivalent in ζ/n . The terms of the series therefore have an equivalent in $\frac{\zeta}{n^3} e^{-\sigma n^2 t}$; a very fast convergence is thus guaranteed, especially for large values of time t .

For cases where a stationary state of the aqueous species is rapidly reached (compared to the characteristic time of mineral and porosity variations), the solution can be asymptotically simplified:

$$\begin{cases} c(x, t) = c_\infty(x) \\ \omega(x, t) = \omega_0 \exp[-V_m kS_0 / K (Ae^{\Omega x} + Be^{-\Omega x})t] \end{cases}$$

References

Adenot, F., Buil, M., 1992. Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water. *Cement and Concrete Research* 22, 489–496.
 Archie, G.E., 1942. The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American Institute of Mining Engineers* 146, 54–61.
 Badouix, F., Le Bescop, P., Lovera, P., Adenot, F., Bournazel, J.P., 1998. Carbonation d'une pâte de CPA-CEM I au cours d'un essai de lixiviation à pH de 8.5 et modélisation d'un cas simplifié de carbonation: XVIèmes Rencontres Univ. Génie Civil OE98, Reims, France, vol. 1.
 Bear, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover Publications Inc., New York.
 Carman, P.C., 1937. Fluid through granular beds. *Transactions Institution of Chemical Engineers* 15, 150–166.
 Carrayrou, J., Mosé, R., Behra, P., 2004. Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *Journal of Contaminant Hydrology* 68, 239–268.
 Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., 1959. *Conduction of Heat in Solids*, Second edition. Oxford Science Publications, New York.
 Charlet, L., Chakraborty, S., Appelo, C.A.J., Roman-Ross, G., Nath, B., Ansari, A.A., Lanson, M., Chatterjee, D., Basu Mallik, S., 2007. *Chemodynamics of*

- an arsenic “hotspot” in a West Bengal aquifer: a field and reactive transport modeling study. *Applied Geochemistry* 22, 1273–1292.
- Chilingarian, G.V., Torabzadeh, J., Rieke, H.H., Metghalchi, M., Mazzullo, S.J., 1992. Interrelationships among surface area, permeability, porosity, pore size and residual water saturation. *Developments in Petroleum Science* 30, 379–397.
- de Marsily, G., 1986. *Quantitative Hydrogeology: Groundwater Hydrology for Engineers*. Academic Press, Inc.
- De Windt, L., Schneider, H., Ferry, C., Catalette, H., Lagneau, V., Poinssot, C., Poulesquen, A., Jegou, C., 2006. Modeling radionuclide source-terms and release in a spent nuclear fuel disposal. *Radiochimica Acta* 94, 787–794.
- De Windt, L., Badreddine, R., Lagneau, V., 2007. Long-term reactive transport modelling of stabilised/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios. *Journal of Hazardous Materials* 139, 529–536.
- De Windt, L., Marsal, F., Tinseau, E., Pellegrini, D., 2008. Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). *Physics and Chemistry of the Earth* 33, 295–305.
- Gherardi, F., Xu, T., Pruess, K., 2007. Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir. *Chemical Geology* 244, 103–129.
- Kieffer, B., Jové, C.F., Oelkers, E.H., Schott, J., 1999. An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate. *Radiochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3225–3534.
- Kohfahl, C., Brown, P.L., Linklater, C.M., Mazur, K., Irannejad, P., Pekdeger, A., 2008. The impact of pyrite variability, dispersive transport and precipitation of secondary phases on the sulphate release due to pyrite weathering. *Applied Geochemistry* 23, 3783–3798.
- Lagneau, V. (2000) Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique, Ph.D. thesis École des Mines de Paris, 181 pp.
- Lichtner, P.C., 1992. Time–space continuum description of the fluid/rock interaction in permeable media. *Water Resources Research* 28, 3135–3155.
- Lichtner, P.C., Steefel, C., Oelkers, E. (Eds.), 1996. Reactive transport in porous media, chapter 1. Continuum formulation of multicomponent–multiphase reactive transport: *Reviews in Mineralogy*, vol. 34, pp. 1–81.
- MacQuarrie, K.T.B., Mayer, K.U., 2005. Reactive transport modeling in fractured rock: a state-of-the-science review. *Earth-Science Reviews* 72, 189–227.
- Saaltink, M.W., Carrera, J., Ayora, C., 2001. On the behavior of approaches to simulate reactive transport. *Journal of Contaminant Hydrology* 48, 213–235.
- Samper, J., Lu, C., Montenegro, L. (2008) Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33, Supplement 1, Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, S306–S316.
- Spiteri, C., Slomp, C.P., Regnier, P., Meile, C., Van Cappellen, P., 2007. Modelling the geochemical fate and transport of wastewater-derived phosphorus in contrasting groundwater systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 92, 87–108.
- Steeffel, C.I., Lasaga, A.C., 1994. A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with applications to reactive flow in single phase hydrothermal system. *American Journal of Science* 294, 529–592.
- Trotignon, L., Devallois, V., Peycelon, H., Tiffreau, C., Bourbon, X., 2007. Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 259–274.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers and Geosciences* 29, 265–275.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., 2008. Application of reactive transport models in cement-based porous media”, *Concrete Modelling CONMOD '08*, May 26–28, Delft, The Netherlands. In: Schlangen, E., De Schutter, G. (Eds.), *Proceedings of the International RILEM Symposium*, pp. 463–470.
- Wagner, R., Kuhn, M., Meyn, V., Pape, H., Vath, U., Clauser, C. (2005). Numerical simulation of pore space clogging in geothermal reservoirs by precipitation of anhydrite, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, Rock Physics and Geomechanics, 1070–1081.
- Yeh, G., Tripathi, V., 1991. A model for simulating transport of reactive multi-species components: model development and demonstration. *Water Resources Research* 27, 3075–3094.

- B.2** Lagneau V., Jan van der Lee (2010a) « HYTEC results of the MoMas reactive transport benchmark », *Computational Geosciences*, 14, 435–449

HYTEC results of the MoMas reactive transport benchmark

Vincent Lagneau · Jan van der Lee

Received: 28 November 2008 / Accepted: 18 August 2009 / Published online: 4 September 2009
© Springer Science + Business Media B.V. 2009

Abstract A specific benchmark has been developed by the French research group MoMas in order to improve numerical solution methods applied by reactive transport models, i.e., codes that couple hydrodynamic flow and mass transport in porous media with geochemical reactions. The HYTEC model has been applied to this benchmark exercise, and this paper summarizes some of the principal results. HYTEC is a general-purpose code, applied by industrials and research groups to a wide variety of domains, including soil pollution, nuclear waste storage, cement degradation, water purification systems, storage of CO₂, and valorization of stabilized wastes. The code has been applied to the benchmark test-cases without any specific modification. Apart from the benchmark imposed output, additional information is provided to highlight the behavior of HYTEC specifically and the simulation results in particular.

Keywords Reactive transport · HYTEC · Benchmark · Numerical methods · MoMas

1 Introduction

Reactive transport models have proven to be effective tools to help us to understand the behavior of hydro-

dynamically and chemically reactive systems [14], as demonstrated by the wide variety of applications, in numerous domains and at different scales. However, the equations involved are complex and non-linear, including coupled partial differential equations and algebro-differential systems of equations, so that it is difficult to demonstrate that code simulations are accurate. Several possibilities are open to test the precision and accuracy of the codes. Analytical solutions are the ideal tool, when available [5, 13, 15, 20]; however, they are not easy to devise and are limited to simplified systems: specific hydrodynamic, simplistic chemistry, weak feedbacks. It is also possible to use laboratory or field experiments [6, 12]. However, experiments do not provide irrefutable validation models: due to the complexity of the systems and the unavoidable lack of data (especially for heterogeneous systems, with possibly complex relations between mineralogy, porosity, reactive surface area, and permeability), some parametrization of the simulations remains. Finally, code intercomparison can help validate the codes, provided that the specifications of the exercises are well defined [4, 7]. In this paper, we detail the solutions obtained by the HYTEC code [18], developed at Mines ParisTech, on a suite of benchmark exercises.

1.1 The reactive transport benchmark MoMaS

In 2006, the MoMaS research group proposed a suite of exercises to test reactive transport models [1–3]¹. The

V. Lagneau (✉)
Mines ParisTech, 35 rue Saint Honoré,
77305 Fontainebleau Cedex, France
e-mail: vincent.lagneau@mines-paristech.fr

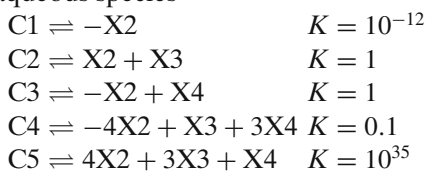
J. van der Lee
The Materials Ageing Institute, EDF R&D,
Site des Renardières, 77818 Moret-sur-Loing Cedex, France

¹GdR-MoMaS: <http://www.gdrmommas.org>, definition of the exercise: http://www.gdrmommas.org/Ex_qualif/Geochimie/Documents/Benchmark-MoMAS.pdf.

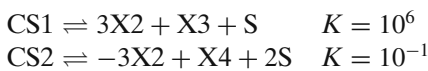
major objective of the benchmark is to provide more efficient numerical methods and mathematical resolution schemes in order to improve reactive transport models, in particular for applications in the domain of deep underground radioactive waste disposal. Contrary to the approach suggested by [5], the benchmark exercise does not focus on an existing analytical solution, but rather on problems with strong coupling and stiffness. The lack of reference solution will cause some problems when the accuracy of the results will be discussed.

The benchmark is composed of three subsequent cases with increasing chemical complexity, named “easy,” “medium,” and “hard.” The systems do not represent real chemical systems: they were devised by [1] to create numerical difficulties for the resolution. For the easy case, the chemistry is composed of four basis components X1, ..., X4, and a surface site S. The other chemical species can be described as linear composed of these basis components, at equilibrium:

aqueous species



surface sites



Initial and boundary conditions are defined by the total concentration of each basis component (Table 1).

For the medium case, additional reactions are taken into account:

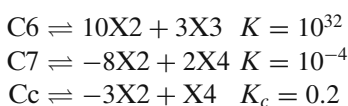


Table 1 Chemical composition of the initial and boundary conditions for the easy and medium test cases

Total	T1	T2	T3	T4	TS
Easy test case					
Medium A	0	-2	0	2	1
Medium B	0	-2	0	2	10
Injection	0.3	0.3	0.3	0	
Leaching	0	-2	0	2	
Medium test case					
Medium A	0	-3	0	1	1
Medium B	0	-9	0	3	10
Injection	0.3	0.3	0.3	0	
Leaching	0	-3	0	1.5	

where Cc is a non-mobile species; its reaction is kinetically controlled following:

$$\frac{dCc}{dt} = k \left[0.2 \frac{C3^3}{X4^2} - 1 \right] \text{ where } \begin{cases} k = 10^{-2} & \text{if } 0.2 \frac{C3^3}{X4^2} \geq 1 \\ k = 10 & \text{otherwise} \end{cases}$$

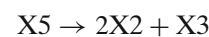
The transport processes are advective/dispersive. However, each chemical case is derived under two dispersivity specifications, which allows to test the models with respect to numerical stiffness: mainly advective or mainly dispersive situations (Table 2). Eventually, each case is treated in a 1D and 2D geometry (Fig. 1). The exercise also tests the stiffness introduced by a modification of the boundary conditions: the injected solution changes (from “injection” to “leaching”, Table 1) at time 5,000 for a total simulation time of 6,000.

1.2 Benchmarking exercise

The benchmark exercises test the numerical behavior of reactive transport codes. The main features needed to solve the problems are:

- A chemical solver for aqueous complexes and surface sites at equilibrium (easy case), and kinetically limited mineral (medium case)
- An advective/dispersive transport solver; anisotropic transport should be available for the 2D variation
- A 2D flow solver for the 2D variation

The kinetic law is basic [11] and widely available in general chemical solver. For the hard case, an additional unstable basis component is used. The dissociation law for species X5



does not follow a usual disintegration law: the reaction rate depends on the concentration of species X5 and

Table 2 Hydrodynamic parameters used for the benchmark MoMaS; the advective and dispersive configurations are detailed

Configuration	Medium A	Medium B
Porosity	0.25	0.5
Permeability	10^{-2}	10^{-5}
Darcy velocity	5.5×10^{-3}	
Advective case		
Dispersivity α_L	10^{-2}	6×10^{-2}
Dispersivity α_T	10^{-3}	6×10^{-3}
Dispersive case		
Dispersivity α_L	10	60
Dispersivity α_T	1	6

All parameters are given dimensionally, in a relevant system of physical units

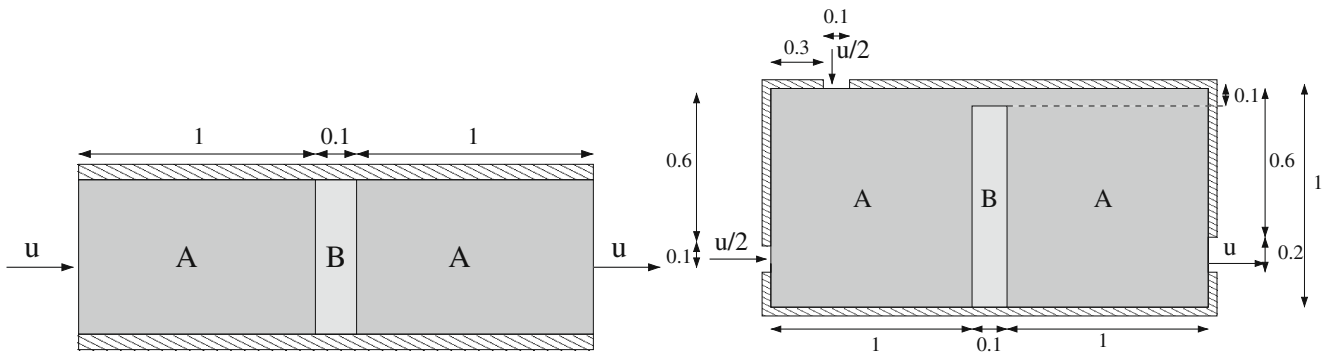


Fig. 1 Geometry of the 1D and 2D cases

a secondary mineral. The resolution of this unusual problem requires a specific development to implement this dissociation law. Part of the originality of the HYTEC contribution to the benchmark is that it uses the standard version of HYTEC; for this reason, the resolution of the hard case was not attempted.

Several research institutes worked on the benchmark, using a variety of numerical codes, and the results were compared during an international workshop in Strasbourg in January 2009, and collectively presented and compared (this issue). The complete set of results using HYTEC at Mines ParisTech for the easy and medium, advective and dispersive, 1D and 2D test cases are available in two technical reports [9, 16]. This paper mainly aims at providing a comprehensive evaluation of the numerical and physico-chemical results for the base case of the study. This part focuses on the one-dimensional geometry of the easy case. HYTEC is described with a focus on the numerical methods relevant to the test case; the modeling results are given according to the standard format as imposed by the benchmark organizers. Finally, a more in-detail discussion is provided in order to explain the specific results and numerical behavior of HYTEC.

1.3 The reactive transport code HYTEC

HYTEC is a model that allows to solve for the reactive transport system. It therefore couples hydrodynamic flow and multi-component transport with biogeochemical processes [18]. HYTEC is developed within the framework of the Reactive Transport Consortium², a research group which includes industrial and academic partners. This structure not only allows to develop

HYTEC on a long-term basis—it also imposes a wide variety of application domains, from small-scale material science (e.g., corrosion of steel, waste-glass dissolution, degradation of cement) to large-scale geological problems (e.g., storage of CO₂, radioactive waste disposal). HYTEC therefore aims to be a versatile, configurable, and operational tool, applicable to any reactive transport problem. Within this context, it is useful to mention that HYTEC is a massively parallel code and can be run on large multi-processor computers.

In its current version, HYTEC deals with stationary and transient flow and multi-component transport of water in saturated conditions. Unsaturated conditions are accurately modeled for transient flow and transport only. Heat transport is accounted for, coupled with flow (heat advection, feedback on water viscosity). The hydrodynamic system is solved by R2D2, a model specifically developed for use with HYTEC.

All chemical or biogeochemical reactions are solved by the speciation code CHESS [17], linked with HYTEC. CHESS is a versatile geochemical speciation code, and consequently allows for the simulation of aqueous speciation, precipitation and dissolution of solid (mineral) phases, interface reactions (based on a choice of surface complexation and ion exchange models), temperature dependencies, and radioactive decay with multi-ancestor and multi-descendant filiation, to cite a few of the possibilities. The model is unlimited with respect to the number of species taken into account. The species and reactions are defined by extensive thermodynamic databases, e.g., the one provided by the Common Thermodynamic Database Project³. All reactions can be modeled using the local equilibrium assumption, full kinetic control, or a mixture of both. Microbial reactions are accounted for by specific kinetic reaction laws, including inhibiting or

²Pôle Géochimie-Transport or PGT: <http://pgt.geosciences.ensmp.fr>.

³CTDP: <http://www.ctdp.org>

catalyzing (Monod-like) reaction terms. Coupled with HYTEC, CHESS uses an improved Newton–Raphson scheme to solve the set of non-linear algebraic equations. The Jacobian matrix, required by the method, is solved analytically—even if kinetics are involved. This improves the convergence speed significantly and greatly contributes to the efficiency of HYTEC.

2 Numerical methods

The hydrodynamic module R2D2 [8] simulates flow coupled with heat and multicomponent solute transport. The code uses a finite-volume scheme based on a Voronoi (nearest-neighbor) grid in one, two, or three dimensions. The discretization scheme can be chosen between centered (default for the dispersion) and upstream (default for the advection). The time discretization is a one-step scheme and can be set from fully explicit to implicit, with a centered (Crank–Nicholson) approach by default. For an explicit scheme in pure transport, the time step must follow the Courant–Friedrichs–Levy (CFL) criterion:

$$\delta t < \frac{\omega \delta x / 2}{U(1 + 4\alpha / \delta x)} \quad (1)$$

for a 1D uniform grid (with ω the porosity, U the local Darcy velocity, and α the dispersivity). It derives from this relation that the higher the dispersivity, the smaller the admissible time step. An approximation of the optimal (i.e., largest possible) time step is calculated at each time step to account for possible changes in the velocity field. The calculated value is an approximation by default only, since it is calculated based on global parameters of each cell (i.e., volume and surface area) and not the actual shape of the cell, which can be limiting sometimes. To correct for this approximation, to account for larger (but not assessable) CFL criterion in the presence of chemical source terms, and to offer the possibility of using larger time steps in semi-implicit or implicit schemes, HYTEC provides a multiplier, f_c , of the time-step based on the numerical CFL criterion. The value of f_c is set to 0.5 by default. The effect of different values for f_c on the overall CPU needed to run the test case is discussed within the context of the test-case results.

Coupling of transport and chemistry in HYTEC is based on the sequential iterative approach [18, 19]. Using the basis component formalism to describe the chemical system, the transport equation can be written as follows:

$$\frac{\partial \omega \tilde{c}_i}{\partial t} = \mathcal{L}(\tilde{c}_i) - \frac{\partial \omega \tilde{c}_i}{\partial t}, \quad (2)$$

where \tilde{c}_i is the mobile fraction of the total concentration of component i and \bar{c}_i is the immobile fraction, such that the total concentration yields $c_i = \tilde{c}_i + \bar{c}_i$. \mathcal{L} is the transport operator $\mathcal{L}(c) = \text{div}(D_e \text{grad} c - cU)$. The most right-hand term represents the chemical source/sink term: although they are not explicitly written Eq. 2, the chemical reactions are responsible for the balance of fixed components. Indeed, due to the chemical reactions, the local composition of the system changes, with the possible transformation of mobile species into fixed species, therefore modifying the balance of basis components between the mobile and fixed fractions. This equation can be split, using the discrete unknown series $(\omega^{t,m}, \tilde{c}_i^{t,m}, \bar{c}_i^{t,m})$. Supposing time step t determined and iteration $(t + \delta t, 2m)$ completed, we can write a transport iteration step $(t + \delta t, 2m + 1)$ solving the transport globally for each species i :

$$\begin{aligned} \forall i, & \frac{\omega^{t+\delta t, 2m+1} \tilde{c}_i^{t+\delta t, 2m+1} - \omega^t \tilde{c}_i^t}{\delta t} \\ & = \alpha \mathcal{L}(c_i^{t+\delta t, 2m+1}) + (1 - \alpha) \mathcal{L}(c_i^t) \dots \\ & \dots + \frac{\omega^{t+\delta t, 2m} \bar{c}_i^{t+\delta t, 2m} - \omega^t \bar{c}_i^t}{\delta t}, \end{aligned} \quad (3)$$

where the chemical source term is calculated relative to iteration $(t + \delta t, 2m)$. A new chemical iteration step $(t + \delta t, 2m + 2)$ is then performed, solving the speciation globally for all species at each node x :

$$\begin{aligned} \forall x, & (\omega_x^{t+\delta t, 2m+2}, \tilde{c}_x^{t+\delta t, 2m+2}, \bar{c}_x^{t+\delta t, 2m+2}) \\ & = \chi \left(\tilde{c}_x^t, \bar{c}_x^t, \frac{\omega_x^{t+\delta t, 2m+1} \tilde{c}_x^{t+\delta t, 2m+1} - \omega_x^t \tilde{c}_x^t}{\delta t} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

where the transport mass variation is calculated relative to the previous iteration $(t + \delta t, 2m + 1)$. All chemistry is accounted for by the reaction operator χ , which, using the total concentration $(\tilde{c}_x^t + \bar{c}_x^t)$, provides an appropriate value for the retained amount of species, \bar{c}_x^t . The HYTEC model calls the solution modules provided by the chemical speciation code CHESS, which provides solutions for thermodynamic equilibrium, kinetic, or mixed systems.

The guess $(\omega^{t+\delta t, 0}, \tilde{c}_i^{t+\delta t, 0}, \bar{c}_i^{t+\delta t, 0})$ is carefully calculated at each new time step on a two-time-step basis, in an attempt to minimize the number of coupling iterations needed to reach a reasonable approximation of the limit $(\omega^{t+\delta t, \infty}, \tilde{c}_i^{t+\delta t, \infty}, \bar{c}_i^{t+\delta t, \infty}) = (\omega^{t+\delta t}, \tilde{c}_i^{t+\delta t}, \bar{c}_i^{t+\delta t})$. The initial guess for the chemical source term (variation of the fixed quantities) is based on a prolongation at

each node of the fixed totals (possibly corrected for the porosity evolution):

$$\forall i \left\{ \begin{aligned} \frac{\omega_i^{t+\delta t,0} - \omega_i^t}{\delta t} &= \frac{\omega_i^t - \omega_i^{t-\delta t'}}{\delta t'} \\ \frac{\omega_i^{t+\delta t,0} \bar{c}_i^{t+\delta t,0} - \omega_i^t \bar{c}_i^t}{\delta t} &= \frac{\omega_i^t \bar{c}_i^t - \omega_i^{t-\delta t'} \bar{c}_i^{t-\delta t'}}{\delta t'} \end{aligned} \right.$$

It has been showed that this procedure allows to reach convergence faster and to generally reduce stiffness [10].

Convergence is tested after each chemical iteration step for all nodes, with a criterion on the evolution between the iterations of the immobile fractions for each component. The iterative loop includes the porosity update (as can be seen in Eqs. 3 and 4), which allows for dealing with the feedback of chemistry on transport (option not useful for the benchmark). Update of flow and heat equations is not included in the iterative loop: their characteristic time of evolution is usually far less than for reactive transport so that an explicit coupling seems to be a correct approximation for most practical purposes. However, this statement might not hold for specific applications, and a more robust coupling would be then required; e.g., near-field of non-isothermal fluid injections (geothermal power generation, CO₂ injection), fast-moving water-saturation fronts (multiphase flow).

HYTEC automatically optimizes its time step during the runs: the time step increases (decreases) if the number of iterations needed for coupling is less (greater) than a user-defined value (20 by default) within certain limits (total duration and sampling, Courant–Friedrichs–Levy criterion if applicable). This allows to decrease the time step when the system becomes harder to solve and to increase the time steps whenever possible, thus decreasing the CPU required to run the case.

Furthermore, when coupling is really hard, another procedure is undertaken: the resolution goes back one time step then resumes with a slower time step (–30% by default) before continuing.

3 Benchmark results for the “easy case” using HYTEC

The 1D easy test case has been solved using HYTEC version 3.6 release 3, the current standard version of HYTEC. The code has been applied as such, no specific modifications have been applied to run faster or to improve convergence. Some essential numerical parameters for the test case are:

- Regular 1D grid, with a sensitivity analysis on the total number of nodes
- Transport scheme: centered in space (no numerical dispersion), one-step semi-implicit in time (Crank–Nicholson)
- Precision of the resolution of the transport equations: 10^{–8}
- Precision of the resolution of the chemical equations (Newton–Raphson): 10^{–8}
- Precision of coupling between chemistry and transport: 10^{–5}
- Variable time step, with number of iterations threshold (i.e. “acceptable” coupling stiffness): 20

The chemical and physical parameters for the simulation are not given in this paper, as they are thoroughly described in the benchmark specification [1].

The simulation results are given in Figs. 2, 3, 4, 5, 6, and 7 for the advective case and Figs. 8, 9, 10, 11, and 12 for the dispersive case, following the benchmark presentation guideline. The simulations were performed

Fig. 2 Elution curve for the advective easy 1D case for total dissolved TD3 at x = 2.1

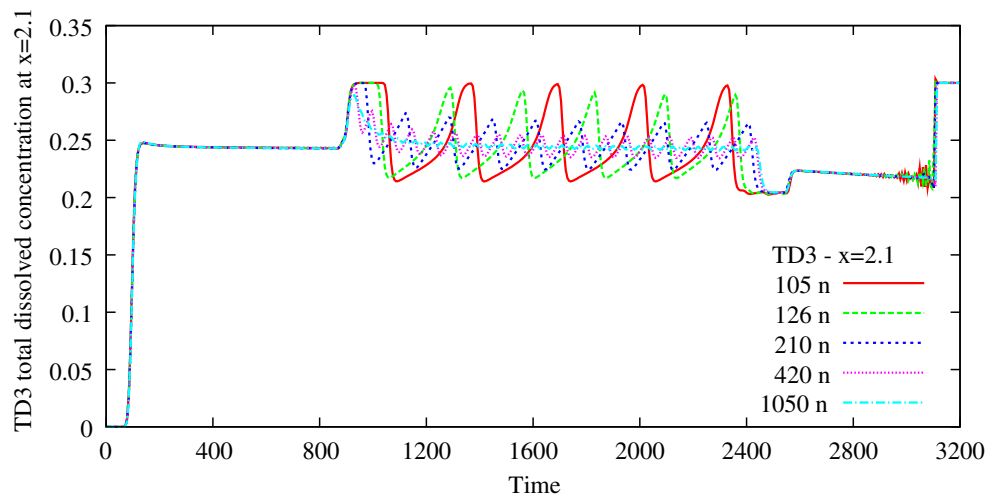


Fig. 3 Elution curve for the advective easy 1D case for concentration of species X3 at $x = 2.1$

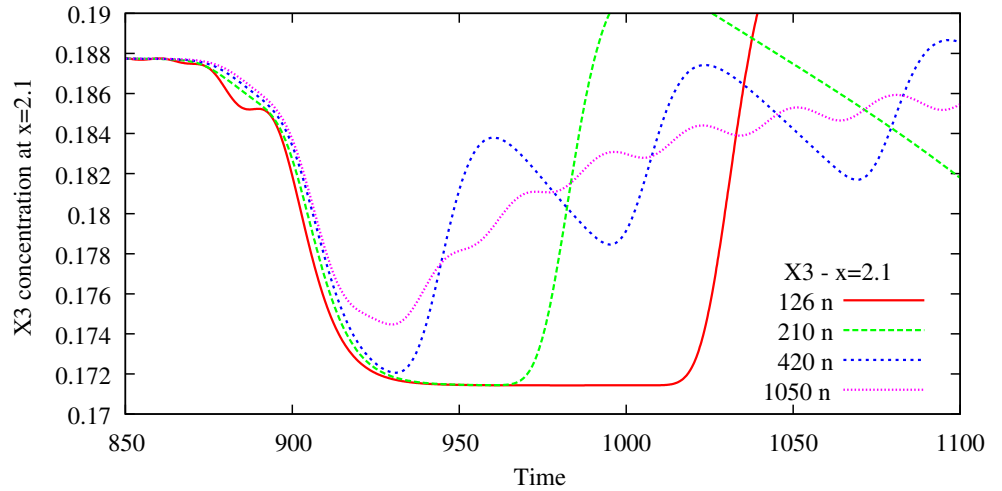


Fig. 4 Elution curve for the advective easy 1D case for concentration of species C1 at $x = 2.1$

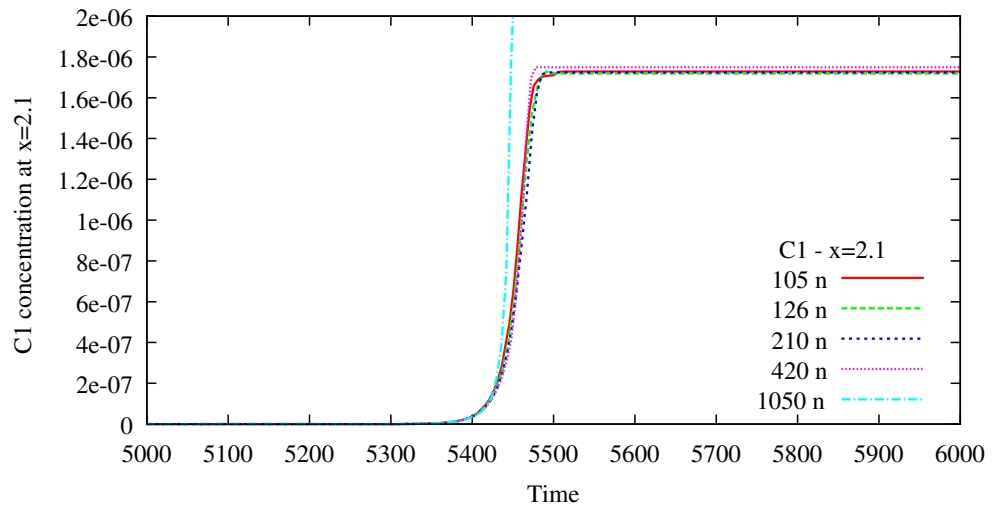


Fig. 5 Concentration profile for the advective easy 1D case of species C1 at $t = 10$

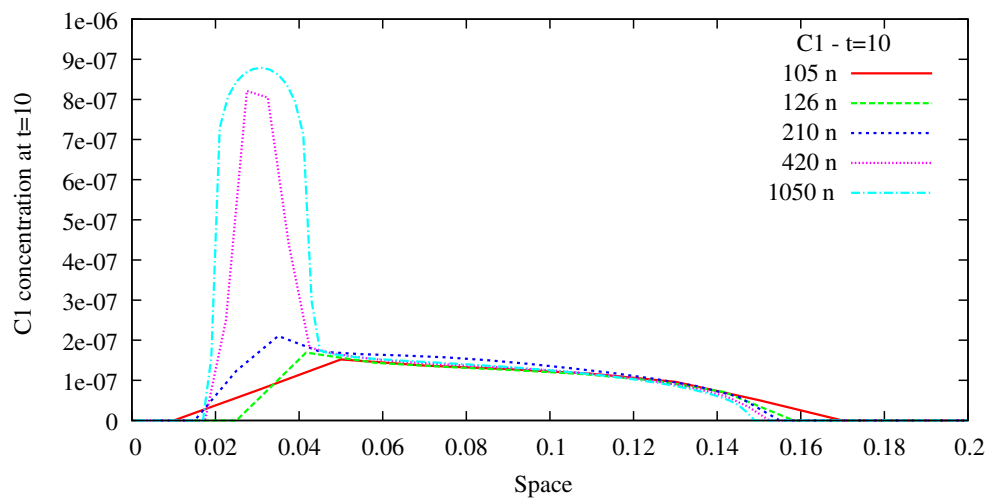


Fig. 6 Concentration profile for the advective easy 1D case of the fixed component S at $t = 10$

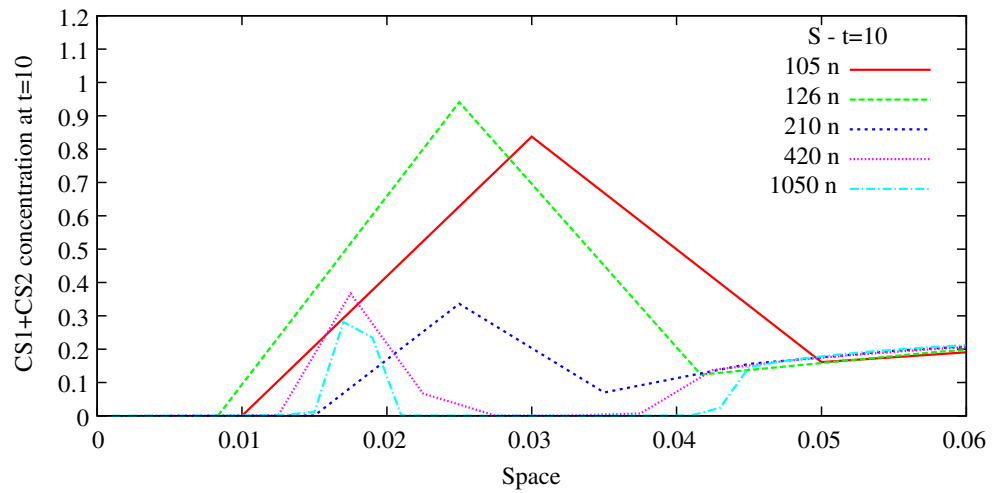


Fig. 7 Concentration profile for the advective easy 1D case of species C2 at $t = 5010$

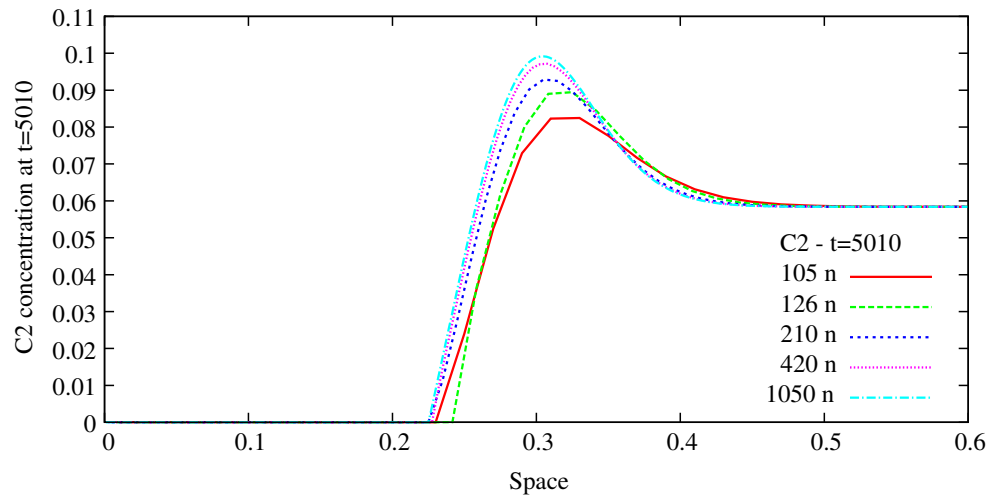


Fig. 8 Elution curve for the dispersive easy 1D case for total dissolved TD3 at $x = 2.1$

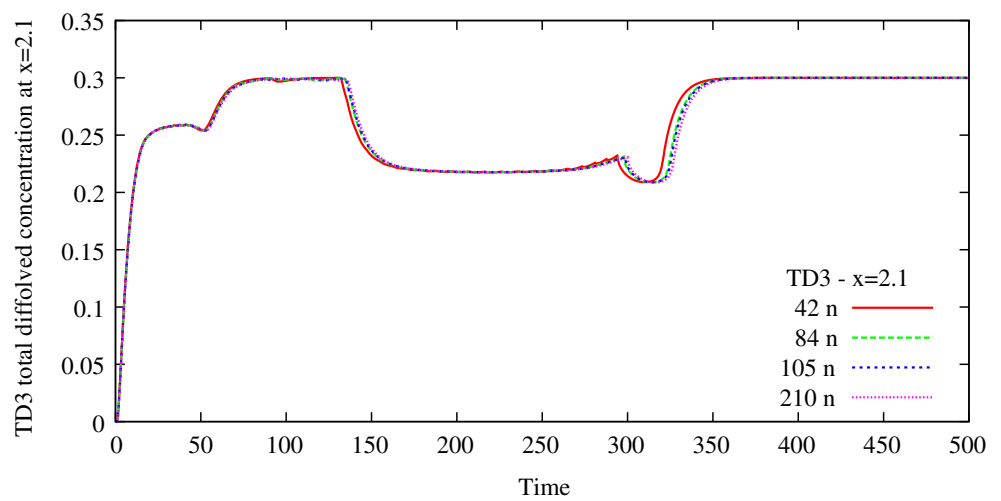


Fig. 9 Elution curve for the dispersive easy 1D case for total species C1 at $x = 2.1$

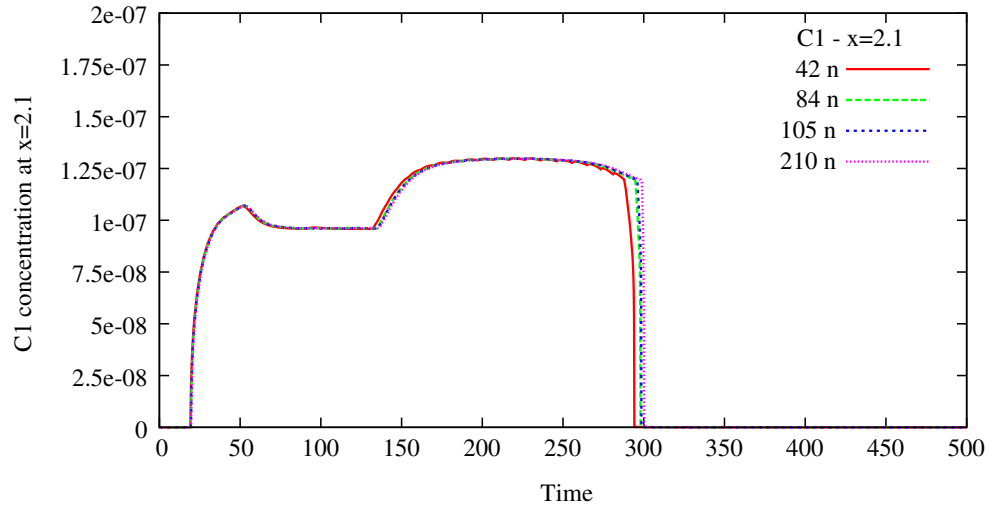


Fig. 10 Elution curve for the dispersive easy 1D case for total species C2 at $x = 2.1$

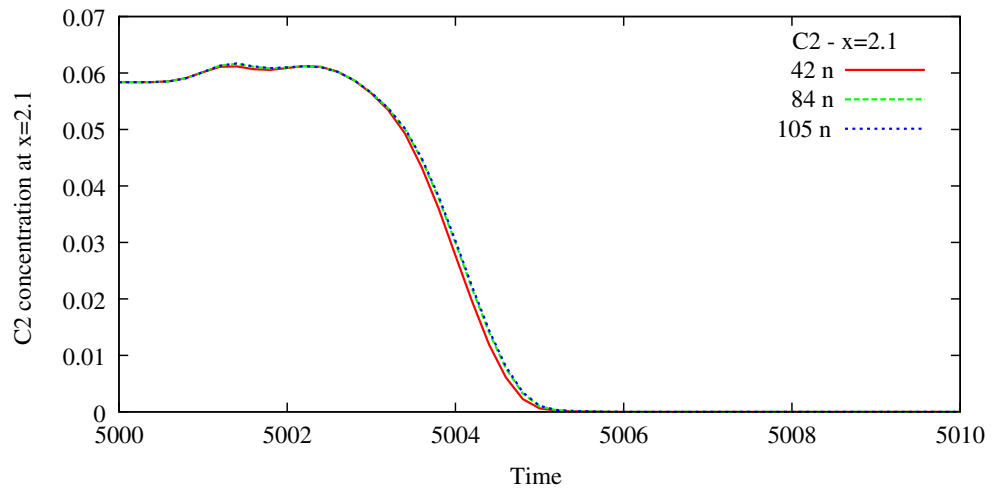


Fig. 11 Concentration profile for the dispersive easy 1D case of the total dissolved TD2 at $t = 10$

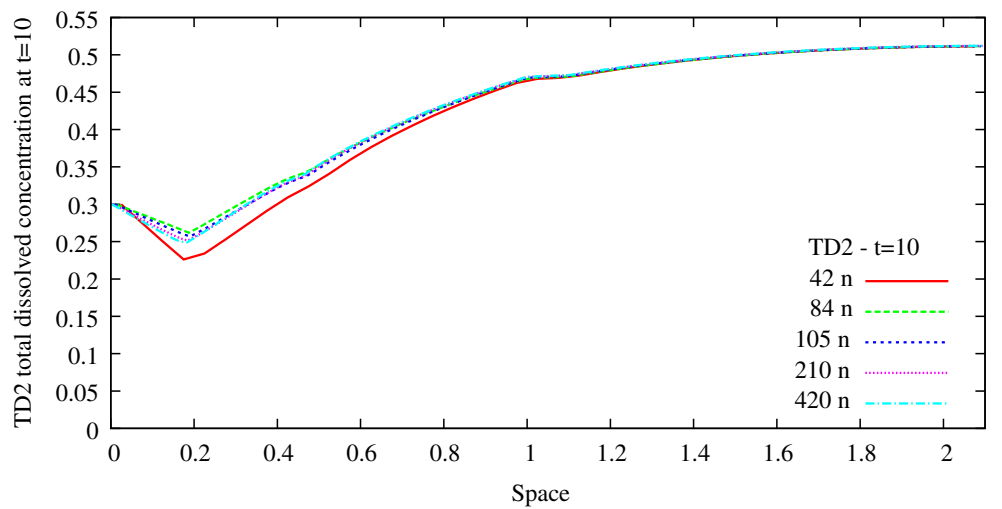
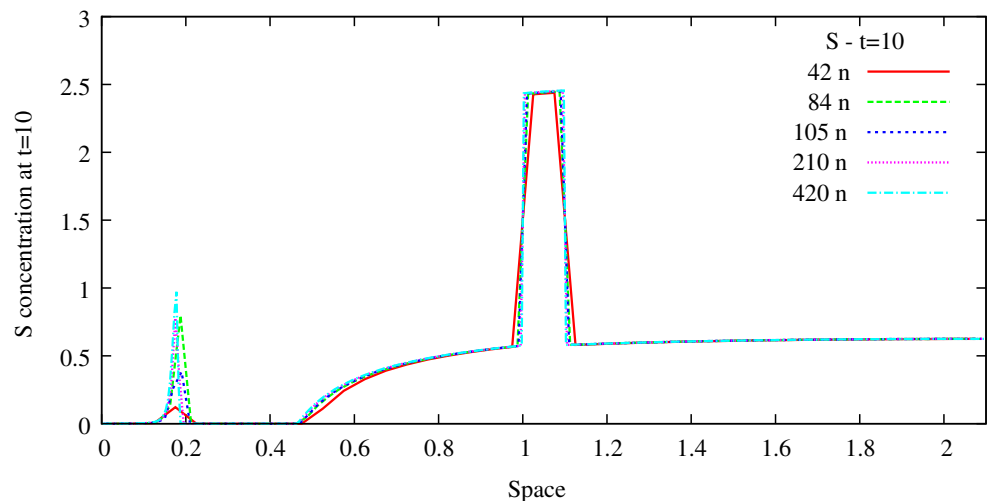


Fig. 12 Concentration profile for the dispersive easy 1D case of the fixed component S at $t = 10$



on a regular 1D grid; several grid sizes were chosen to test the effect of the discretization: 105, 126, 210, 420, and 1,050 nodes for the total length 2.1 (as shown in the graphs). The transport is solved using a centered scheme, i.e., without numerical dispersion; however, note that the oscillatory pattern observed (Fig. 2) is not due to the transport scheme: it was checked that the convergence criterion was respected ($dx \leq 2 \times \alpha$, i.e., 105 nodes or more for the advective case), it is also verified that the non-reactive component X1 does not display oscillations. Likewise, tests using the upwind scheme yield the same results, providing that the numerical dispersion due to this choice of resolution scheme is deducted from the physical dispersion defined by the exercise specifications. An in-depth explanation on the reason of the oscillations is given in the discussion (Section 4).

The effect of the time step has also been tested. The effect is limited in terms of simulation results, so that an increased Courant multiplier ($f_c = 10$) has been used for the advective simulations. However, it can be seen that the gain in total CPU for a simulation reaches a plateau around $f_c = 20$. Indeed, since the system is non-linear, an increase in the admissible time

step does not automatically decrease the effective CPU: the overall effect of an increase in the time step can be obliterated by a larger increase in the required number of iterations.

For the dispersive simulations, a $f_c = 20$ was chosen. It has been verified that this value is near the optimal balance between large time steps and not-too-stiff coupling: in this particular case, the number of iterations is around eight for a time step limited by $f_c = 20$, and 20 iterations for $f_c = 40$: no benefit is gained by the increase in admissible time steps. Moreover, $f_c > 40$ would result in an effective limitation of the time step via the target number of iterations of coupling in a time step (maximum 20 by default in HYTEC).

The computation times are given in the normalized format in Table 3, in function of the number of nodes and the Courant multiplier. It is useful to mention that HYTEC is massively parallelized: hydrodynamics and chemistry are launched on different processors and the resolution of chemical reactions for all nodes can be distributed on an arbitrary number of processors. Nevertheless, this option has not been used for the current study: chemistry was not parallelized, and chemistry and transport are treated sequentially so that

Table 3 Normalized computation time using HYTEC. CPU times are given for several values of the Courant factor (see text) and several grid sizes

	Advective case					Dispersive case
	$f_c = 0.99$	$f_c = 5$	$f_c = 10$	$f_c = 20$	$f_c = 50$	$f_c = 20$
42 nodes			1.02			355.3
84 nodes						909.3
105 nodes			8.73			1,349.0
210 nodes	237.43	60.39	47.26	42.2	41.57	
420 nodes			294.24			
1,050 nodes			3,302.99			

no improvement is made by the parallelization; on the contrary, additional CPU time is spent for message passing.

4 Discussion on the “easy case” results

One of the difficulties observed during the advective test case is the sequence of exchange between fixed species CS2 and CS1. Water containing X2 and X3 (but not X4) is injected at the inlet and creates a disequilibrium with respect to the initially present sorbed species CS2 (Table 4).

The detailed reaction path for a single node shows first the desorption of CS2, which leads to the formation of C5. Then, when all CS2 has been released, a second reaction takes place, leading to sorption of CS1 due to the arrival of a fresh-water solution and part of a remaining mobile species C5 (Fig 13).

During the reactive transport process, part of the mobile species C5 migrates downwards in the column, where the dispersion effect smoothes the variations in mobile species profiles.

Due to the assumption of thermodynamic equilibrium, the sorption process takes place in a single node, where the reaction front is located at any given time. Accordingly, each moment of CS2 desorption inside a cell leads to a peak in C5, which then migrates downwards, forming oscillations for the C5 profile (and associated species). If this statement is correct, the oscillatory pattern should be a function of the

spatial discretization. Indeed, their amplitudes are inversely proportional to the cell size, as illustrated by Fig. 14.

Accordingly, it seems to us that these oscillations are a direct consequence of the discretization of the problem and not of the resolution schemes themselves (numerical methods in transport and/or coupling). The source of oscillation can also be observed in the dispersive case: sequential CS2 to C5 transformation followed by C5 to CS1 formation. However, in this case, the dominant dispersive effect rapidly smoothes the oscillations, so that the C5 profile remains quasi-stationary (Fig. 13). Hence, the effect of the discretization size is much lower for the dispersive case.

In this case, the numerical difficulty comes from a lower Courant number (due to the much larger dispersivity; see Eq. 1). Furthermore, the added dispersive component of transport brings in more reactants into the system from the boundary; hence, reaction rates are higher than in the advective case. The result is that coupling is harder, as can be seen in Fig. 15 (top), the resolution requiring much more cumulative iterations to reach the same time.

Finally, in both cases, as long as the CS2/CS1 front does not change nodes, the system remains quasi-stationary and the solution is obtained with only a few iterations, also because of a fairly accurate guess at the beginning of each time step and low time steps due to the Courant criterion. However, when the front changes nodes, the local chemistry must re-arrange, so that guesses become poor, which leads to more

Table 4 Chemical speciation in initial zones A and B and for the boundary conditions

	Zone A	Zone B	Injection	Leaching
Species				
X1	–	–	0.3	–
X2	0.25972	1.5116	0.24162	5.7735e-07
X3	–	–	0.24162	–
X4	0.34954	0.57561	–	1.1547e-06
C1	3.8503e-12	6.6157e-13	4.1387e-12	1.7321e-06
C2	–	–	0.05838	–
C3	1.3458	0.38081	–	2
C4	–	–	–	–
C5	–	–	–	–
Sites				
TS	0.39074	7.9128		
CS2	0.30463	1.0436		
CS1	–	–		
Total				
TD1	–	–		
TD2	–2	–2		
TD3	–	–		
TD4	2	2		

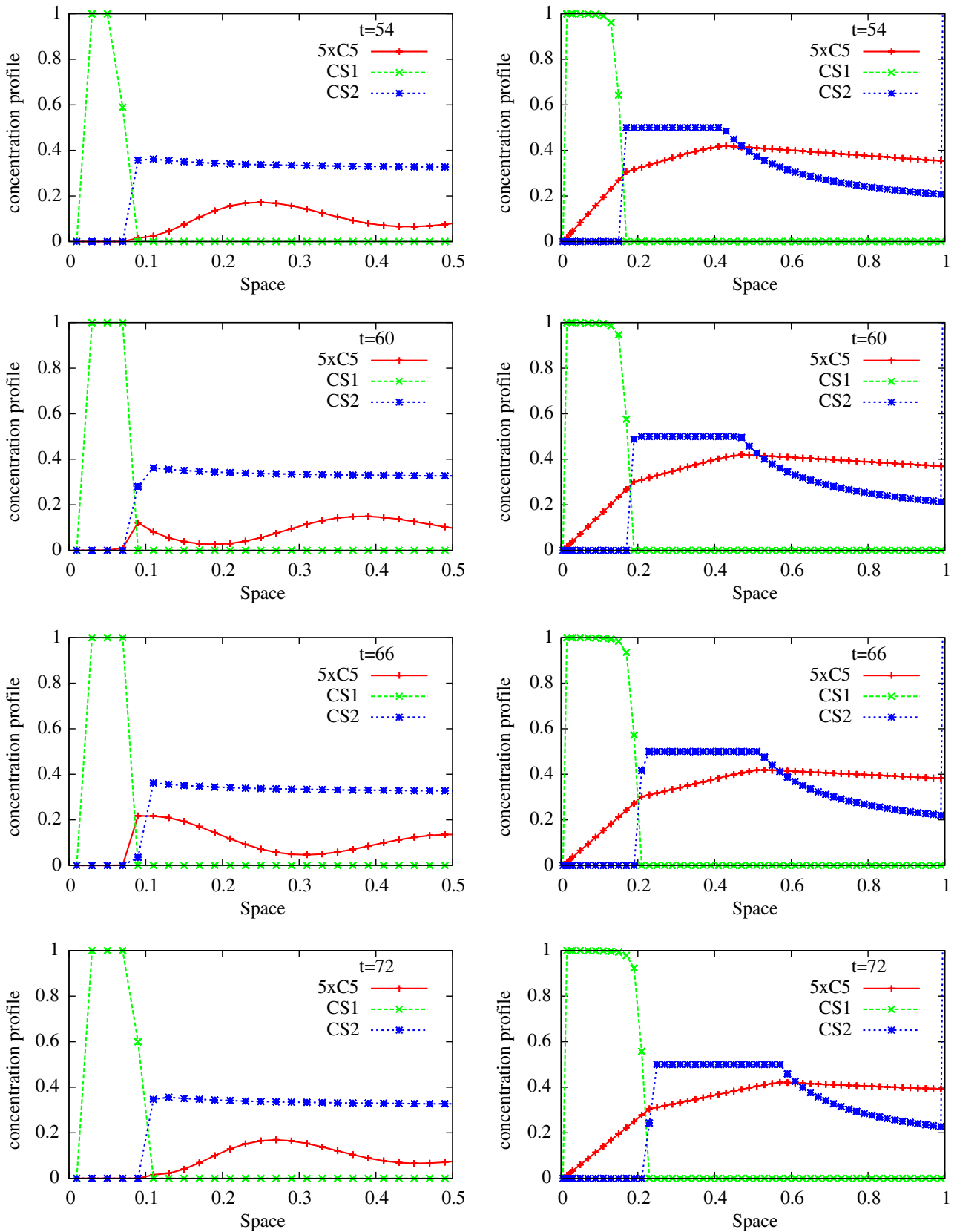
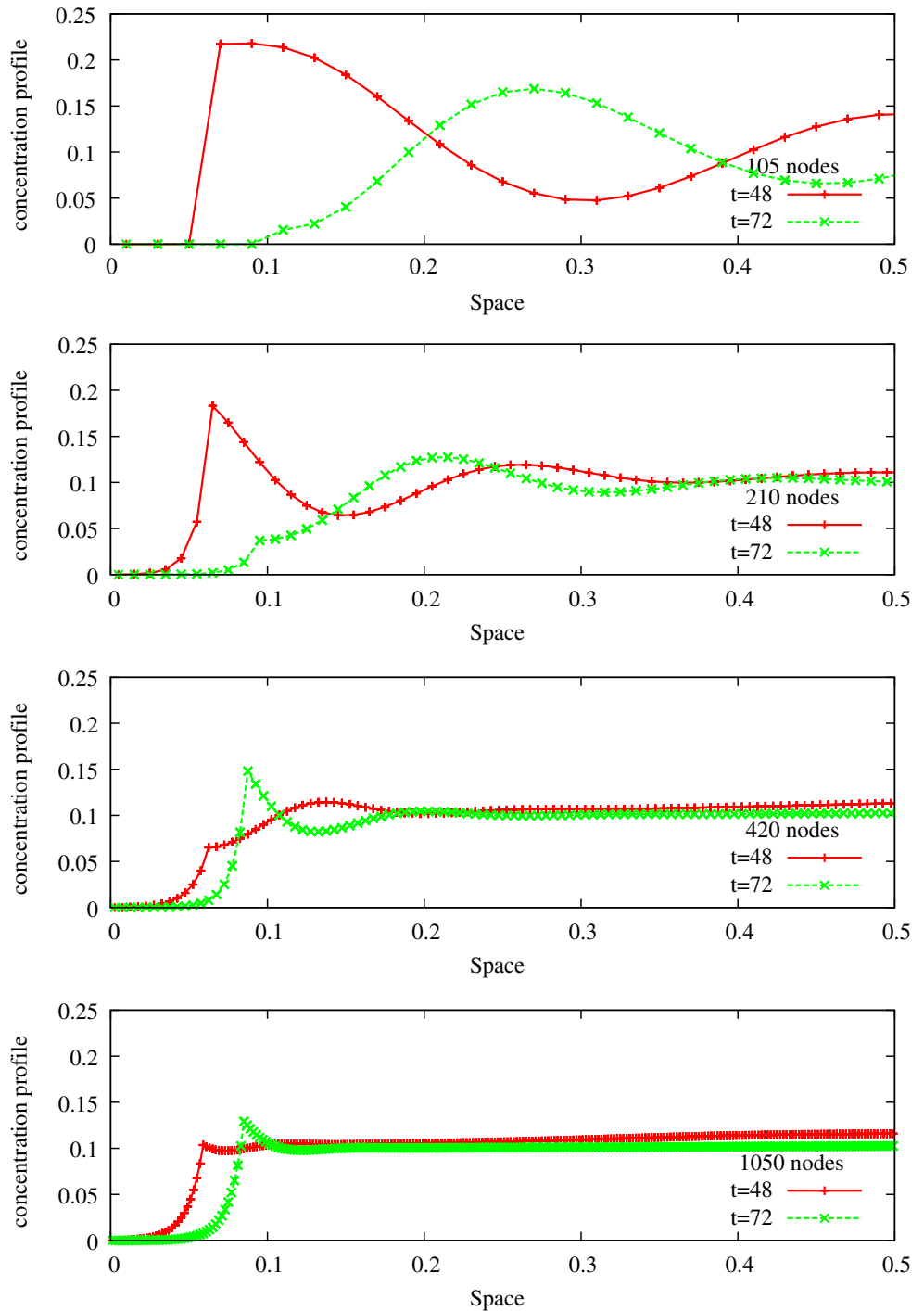


Fig. 13 Concentration profiles for species C5, CS1, and CS2, 105 nodes grid, at several times: $t = 54$ and 72 , CS1 desorption with low local C5 concentration, $t = 60$ and 66 , CS2 sorption creation of a peak of C5. *Left: advective case, right: dispersive case*

Fig. 14 Concentration profiles for species C5, at $t = 48$ and 72 , for several grid size



iterations. It can be seen that the numerical stiffness is higher in the dispersive case than in the advective case, resulting in higher iteration outbursts (Fig. 15, bottom).

5 Medium case

The “medium” benchmark introduces two more derived species, as well as a non-mobile species controlled

by kinetics. The case defines different rates for dissociation and formation of the species, which is dealt with by HYTEC; hence, no modification of the code was required. No difficulties worth noticing have been encountered. The oscillations as encountered in the easy case disappeared, due to a change in a thermodynamic constant and the role of the additional aqueous species. A detailed description of the medium case can be found in a separate report [16].

Fig. 15 Cumulative number of iterations (*top*) and number of coupling iterations (*bottom*) along the simulation for the dispersive and advective cases. The time step is free to evolve to accommodate for the local numerical stiffness within the Courant criterion ($f_c = 10$)

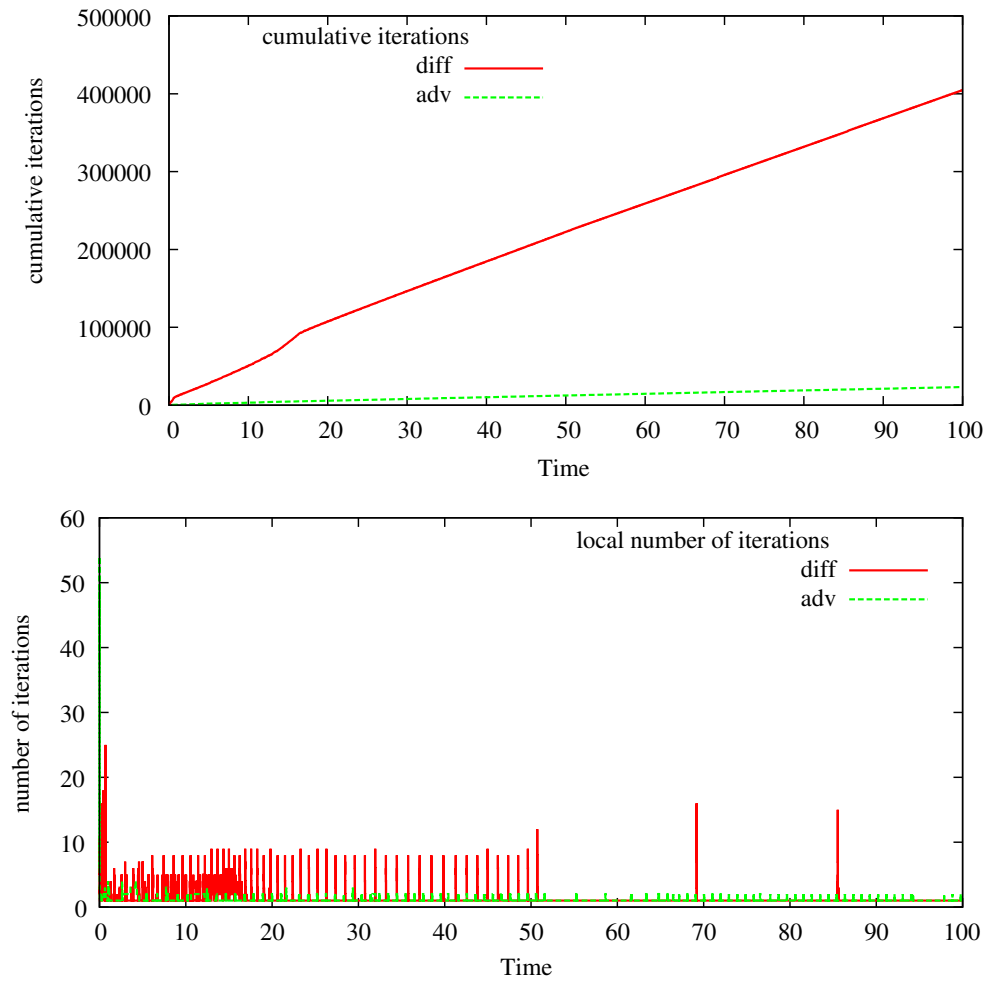
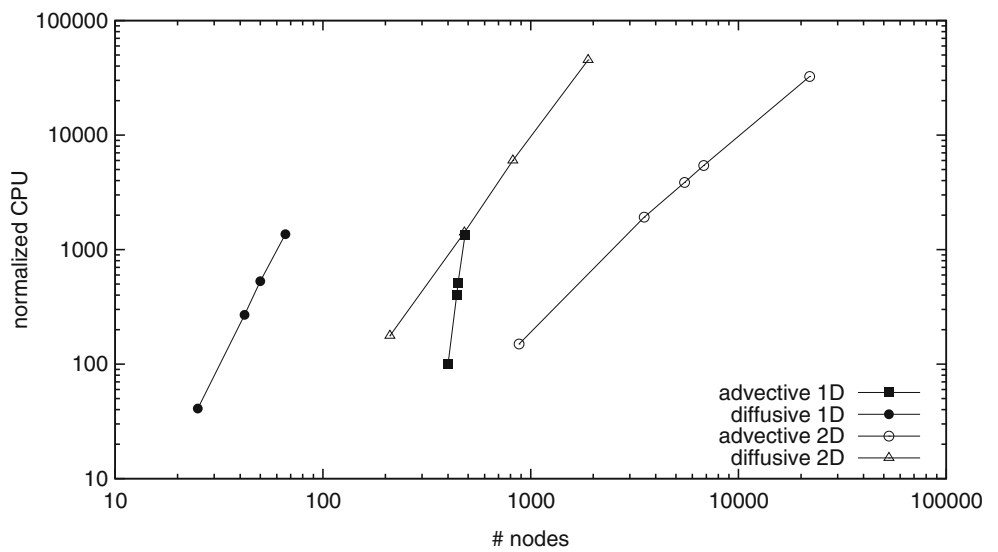


Figure 16 summarizes the CPU usage in function of the number of nodes for all simulations concerning the medium case. For a similar number of nodes, much

more CPU is required for the dispersive case than for the advective case. CPU usage increases linearly on a log–log scale with the number of nodes, for all

Fig. 16 Comparison of CPU usage for different grid refinements, for all simulations of the medium case



cases. CPU increase is stronger for the advective case: indeed, advective transport is much more restricted by the courant number criteria than dispersive transport; hence, timesteps become rapidly very small for fine grids. Also, we can note that the slopes are different for advective and dispersive transport, which we believe is due to difference in courant-factor values (a HYTEC parameter that allows to overshoot the mathematical courant-number value). For similar courant-factor values, the slopes would become close to identical for all cases.

The precision of the HYTEC solution was validated both by convergence for finer grids simulations and by comparisons with other teams' results. However, one of the principle findings is that HYTEC provides a precise solution, even when using coarse grids. This is particularly true for the dispersive cases, where reactions are strongly coupled with transport. This was not unexpected, since the code is based on an iterative improvement of the coupling procedure. Without iterative improvement, coarse grids would allow larger timesteps and, therefore, become less precise. We therefore strongly recommend iterative improvement in all cases. This result is interesting for these computationally costly cases, where the HYTEC approach can provide a way to limit the number of nodes required for an accurate solution.

6 Conclusion

The easy test case proposed by GdR MoMaS, though apparently quite simple with four basis components, five derived mobile species, and three fixed species, allows to bring forward several interesting numerical features. The most important one is the oscillation pattern observed for mobile species C5. The oscillations are a direct consequence of the discretization of space for a system at thermodynamic equilibrium, associated with a highly unstable species (large stoichiometric coefficients and large reaction constant). This effect can be reduced using finer grids (at the cost of increasing CPU), or by adding a small kinetic control, which might have a chemical sense in this context.

The reactive transport benchmark proposed by GdR MoMaS (test-case easy 1D) has been run by the current standard version of the reactive transport code HYTEC. The results provided in this paper follow the benchmark guidelines. Apart from the output imposed by the benchmark, additional information is provided to highlight the behavior of HYTEC specifically and the simulation results in particular.

All other benchmark exercises have been completed using the standard version of HYTEC, without numerical difficulties worth noticing. The oscillations found for the easy case and explained in detail in this paper were not observed for the medium test cases. Because the hard case requires the introduction of a non-physical decay option, not included in the standard release of HYTEC, we decided to leave this one out.

Our main conclusion is that HYTEC behaves stably and reliably, even for very stiff systems. CPU usage is reasonable (HYTEC can calculate the systems much faster using multi-processor computers, an option not used here for the obvious benchmark reasons). For the medium case study, it has been shown that HYTEC provides a precise solution, even for coarse grids, provided the model obeys the classical stability criteria. We strongly believe that precision is what counts most in this context.

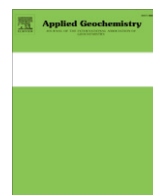
Acknowledgements HYTEC is developed within the framework of the Reactive Transport Consortium (PGT, Pôle Géochimie-Transport, <http://pgt.geosciences.enscm.fr>). The authors acknowledge all partners of the PGT for financial support and helpful feedback, which allows us to maintain and further develop our work on reactive transport modeling.

References

- Bourgeat, A., Bryant, S., Carayrou, J., Dimier, A., van Duijn, C.J., Kern, M., Knabner, P.: Benchmark reactive transport. Technical Report GDR MOMAS (2006)
- Carayrou, J., Lagneau, V.: The reactive transport benchmark proposed by GdR MoMaS. Presentation and first results. In: Eurotherm-81, Reactive Transport series, Albi (2007)
- Carayrou, J., Hoffmann, J., Knabner, P., Kräutle, S., de Dieuleveult, C., Erhel, J., van der Lee, J., Lagneau, V., Mayer, K.U., MacQuarrie, K.T.B: A synthesis of the MoMaS reactive transport results (2009, this issue)
- Cochepin, B., Trotignon, L., Bildstein, O., Steefel, C.I., Lagneau, V., van der Lee, J.: Approaches to modelling coupled flow and reaction in a 2D cementation experiment. *Adv. Water Resour.* **31**, 1540–1551 (2008)
- De Simoni, M., Carrera, J., Sánchez-Vila, X., Guadagnini, A.: A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems. *Water Resour. Res.* **41**, 16 (2005)
- De Windt, L., Badreddine, R.: Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste. *Waste Manage.* **27**, 1638–1647 (2007)
- De Windt, L., Burnol, A., Montarnal, P., van der Lee, J.: Intercomparison of reactive transport models applied to UO₂ oxidative dissolution and uranium migration. *J. Contam. Hydrol.* **61**, 303–312 (2003)
- Lagneau, V.: R2D2—Reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid, notice technique et vérification. Technical Report Mines ParisTech LMH/RD/03/05 (2003)

9. Lagneau, V.: Benchmark reactive transport GdR MoMaS, HYTEC Ecole des Mines de Paris. Technical Report Mines ParisTech R060915VLAG (2007)
10. Lagneau, V., van der Lee, J.: On the accuracy and efficiency of strongly coupled reactive transport models based on operator splitting: analytical solutions and test cases. *Contaminant Hydrology* (2009, in press)
11. Lasaga, A.C.: Kinetic theory of the Earth sciences. Princeton series in geochemistry, p. 811. Princeton University Press, Princeton (1998)
12. Lions, J., van der Lee, J., Guren, V., Bataillard, P., Laboudigue, A.: Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: Experiments and modelling. *J. Soils and Sediments* **7**, 207–215 (2007)
13. Srinivasana, V., Clement, T.P.: Analytical solutions for sequentially coupled one-dimensional reactive transport problems. Part I: Mathematical derivations (2008)
14. Steefel, C.I., DePaolola, D.J., Lichtner, P.C.: Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planet. Sci Lett.* **240**, 539–558 (2005)
15. Sun, Y., Glascoe, L.: Modeling biodegradation and reactive transport: analytical and numerical models. *ACS Symposium Series* **940**, 153–174 (2006)
16. van der Lee, J., Lagneau, V.: GDR MOMAS—benchmark reactive transport: HYTEC results of the medium and hard benchmark cases. Technical Report Mines ParisTech R080403JVDL (2008)
17. van der Lee, J.: Thermodynamic and mathematical concepts of CHES. Technical Report Mines ParisTech LHM/RD/98/39 (1998)
18. van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, L., Goblet, P.: Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci.* **29**, 265–275 (2003)
19. Yeh, G.T., Tripathi, V.S.: A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multi-chemical components. *Water Resour. Res.* **25**, 93–108 (1989)
20. Zhao, C., Hobbs, B.E., Hornby, P., Ord, A., Peng, S., Liu, L.: Theoretical and numerical analyses of chemical-dissolution front instability in fluid-saturated porous rocks. *Int. J. Numer. Anal. Methods in Geomech.* **32**, 1107–1130 (2007)

- B.3** Jacquemet N., J. Pironon, V. Lagneau, J. Saint-Marc (2012) « Armouring of well cement in H₂S-CO₂ saturated brine by calcite coating - experiments and numerical modelling », *Applied Geochemistry*, 27, 782-795.



Armouring of well cement in H₂S–CO₂ saturated brine by calcite coating – Experiments and numerical modelling

Nicolas Jacquemet^{a,*}, Jacques Pironon^a, Vincent Lagneau^b, Jérémie Saint-Marc^c

^a Université de Lorraine, CNRS-CREGU, Faculté des Sciences, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^b Mines Paristech, 35 rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau Cedex, France

^c TOTAL S.A., Centre Scientifique et Technique Jean Feger, Avenue Larribau, 64018 Pau Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2010

Accepted 9 December 2011

Available online 20 December 2011

Editorial handling by R. Fuge

ABSTRACT

The active acid gas (H₂S–CO₂ mixture) injection operations in North America provide practical experience for the operators in charge of industrial scale CO₂ geological storage sites. Potential leakage via wells and their environmental impacts make well construction durability an issue for efficiency/safety of gas geological storage. In such operations, the well cement is in contact with reservoir brines and the injected gas, meaning that gas–water–solid chemical reactions may change the physical properties of the cement and its ability to confine the gas downhole. The cement-forming Calcium silicate hydrates carbonation (by CO₂) and ferrite sulfidation (by H₂S) reactions are expected. The main objective of this study is to determine their consequences on cement mineralogy and transfer ability. Fifteen and 60 days duration batch experiments were performed in which well cement bars were immersed in brine itself capped by a H₂S–CO₂ phase at 500 bar–120 °C. Scanning electron microscopy including observations/analyses and elemental mapping, mineralogical mapping by micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction and water porosimetry were used to characterize the aged cement. Speciation by micro-Raman spectroscopy of brine trapped within synthetic fluid inclusions were also performed. The expected calcium silicate hydrates carbonation and ferrite sulfidation reactions were evidenced. Furthermore, armouring of the cement through the fast creation of a non-porous calcite coating, global porosity decrease of the cement (clogging) and mineral assemblage conservation were demonstrated. The low W/R ratio of the experimental system (allowing the cement to buffer the interstitial and external solution pH at basic values) and mixed species diffusion and chemical reactions are proposed to explain these features. This interpretation is confirmed by reactive transport modelling performed with the HYTEC code. The observed cement armouring, clogging and mineral assemblage conservation suggest that the tested cement has improved transfer properties in the experimental conditions. This work suggests that in both acid gas and CO₂ geological storage, clogging of cement or at least mineral assemblage conservation and slowing of carbonation progress could occur in near-well zones where slight water flow occurs e.g. in the vicinity of caprock shales.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

More than 60 acid gas (mixture of CO₂ and H₂S, also referred to as “sour” gas) injection operations into geological reservoirs have been active in North America (Bachu and Gunter, 2005; Bennion and Bachu, 2008). As sour hydrocarbon reservoirs (naturally rich in H₂S and CO₂) are being produced in the Arabian Gulf and in central Asia, hydrocarbon producers from these areas are also turning to this practice to dispose of these undesirable components (Bennion and Bachu, 2008). Furthermore, acid gas injection opera-

* Corresponding author. Present address: BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, BP 6009, 45060 Orléans Cedex 2, France. Tel.: +33 (0)2 38 64 34 65; fax: +33 (0)2 38 64 37 19.

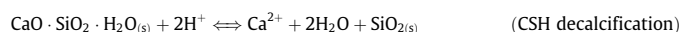
E-mail addresses: n.jacquemet@brgm.fr, nicolas_jacquemet@yahoo.fr (N. Jacquemet).

tions provide practical experience for the operators in charge of industrial scale CO₂ geological storage sites (albeit with different gas compositions), a promising option for mitigating the anthropogenic release of CO₂ into the atmosphere (IPCC, 2005). The Rousse pilot in France is a good example of a gas field from an acid gas province converted into CO₂ storage. The CO₂-rich gas mixtures coming from pre-combustion capture processes and considered for Carbon Capture and Storage (CCS) operations contain small proportions of H₂S (Jacquemet et al., 2009). Depicting the H₂S effect in the context of acid gas injection operations could help to predict the behaviour of such gas mixtures in CCS operations.

Leakage via wells is an issue for the long-term safety of acid gas and CO₂ geological storage (Machel, 2005; Damen et al., 2006). A steel pipe (casing) surrounded by a sheath of cement, itself surrounded by the geological medium, is a typical well architecture (see Fig. 1 in Gasda et al., 2004). The reactivity of these materials

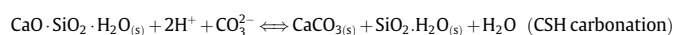
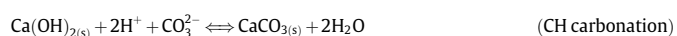
with the geological fluids (gas, brine) at high pressure and high temperatures can result in significant alteration i.e. changes to their initial characteristics. The mineralogical changes (mineral dissolution/precipitation) of cement induced by geochemical reactions can change the physical properties of the material (porosity, intrinsic permeability, diffusivity and mechanical strength). Hence, the cement well sheath could provide a pathway for the gas to leak to the surface. This could have a serious impact on the environment (Damen et al., 2006) and on human health, especially in the case of acid gas operations, as H₂S is highly toxic. An understanding of well cement reactivity in such an environment is, therefore, essential if we are to predict whether the cement sheath will retain its confining characteristics over long periods of time.

Acid attack i.e. hydrolysis, is the expected reaction between hydrosulphuric acid (H₂S_(aq)) and the main cement matrix phase, most prominently portlandite (Ca(OH)₂ or CH – in accordance with cement chemistry notation conventions: C: CaO, H: H₂O, S: SiO₂; A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃ and CSH:



Increase of porosity and weakening of cement are the consequences of such acid attack as observed for oil well cements by Lécolier et al. (2006) and Bolivar et al. (2008). Cement formulations including silica additives enables low-pH CSH formation during cement hydration and prevents CH formation (by pozzolanic reactions). This results in low-pH cement that is more resistant to acid attack as observed by Lavrenina et al. (1988) for oil well cement and by Idriss et al. (2001) for “conventional” cement.

CH and CSH carbonation is the reaction expected to occur between cement and CO₂ (combination of Ca²⁺ released by CH and CSH hydrolysis and CO₃²⁻ produced by CO₂ dissociation in water):



Carbonation is known to reduce cement porosity by CaCO₃ precipitation (e.g. Fernandez Bertos et al., 2004) provided that CaCO₃ does not dissolve with time due to low pH maintained by external conditions as shown by Duguid and Scherer (2010).

The reactivity of crushed well cement in contact with brine containing dissolved H₂S–CO₂ in batch experiments at 500 bar and 120 °C has already been studied by Jacquemet et al. (2008). Carbon dioxide caused the CSH carbonation while the H₂S reactivity with cement was limited to ferrite sulfidation (Ca₂AlFeO₅ or C₄AF, minor phases of cement in terms of volume/mass). However, no conclusions could be drawn on the hydraulic properties of cement, as the cement was in powder form. In contrast, this paper deals with cement as a monolith. It is expected that the reactions produced in the past will occur in the conditions of this experimental study and the effect of the reactions on cement texture and porosity will be investigated.

2. Experimental and analysis protocol

2.1. Materials

The reactants are: cured cement sawed into small bars (about 20 × 3 × 3 mm), steel machined into small cylinders (about 1 mm in diameter and 3 mm length), a NaCl brine and a H₂S–CO₂ gas mixture. The steel and the cement are not bounded. The formulation of the cement is: Portland cement (Class G, High Sulfate Resistant type, defined under American Petroleum Institute specifications), silica flour (fine quartz grains, 35% by weight of cement) and water with a mass ratio water/solid of 0.4. The cement was cured at 210 bar–140 °C in autoclaves for 8 days immersed in water. The characterization of the cured cement is given in Section 3.1. The brine was prepared with deionized water and NaCl with a concentration of 2.6 mol/L (150 g/L). The steel is low-alloyed, typical of well tubing (C22E or XC18 type) made of 98 mol% of metallic Fe. The gas mixture was provided by Air Liquide and was composed of 66 and 34 mol% of H₂S and CO₂ respectively. This composition is based on the specifications of the French oil company TOTAL who defined an acid gas injection operation scenario in a Caspian Sea reservoir with such a mixture. The H₂S content of the injected gases in the western Canada acid gas injection operations varies between 5 and 97 mol%. The rest comprises mostly CO₂ with a few percent of hydrocarbon gases. The typical composition of the injected gas varies from 83 mol% of H₂S and 14 mol% of CO₂ to 2 mol% of H₂S and 95 mol% of CO₂ (Bachu and Gunter, 2005).

2.2. Experimental procedure

An original apparatus and procedure have been developed to study hydrothermal systems containing toxic gas (such as H₂S) at high pressure–high temperature (Jacquemet et al., 2005). Experiments are conducted in batch-type (closed and static) microcells consisting of sealed flexible Au cells of around 2 cm³. Such micro-volume limits the risks associated with the handling H₂S. The cells containing the reactants are introduced in 100 cm³ hydraulic pressure vessels (autoclaves) manufactured by Autoclave Engineer (a division of Snap-Tite Inc.). The autoclaves are pressurized and heated, and can reach up to 990 bar and 450 °C. This Pressure–Temperature (*P–T*) range includes conditions relevant for geological reservoirs. The solid and liquid reactants are introduced first into the cells. Then, the air is evacuated (under vacuum), the gas is loaded by cold trapping (cryocondensation), and finally the Au cell is sealed by arc-welding. The apparatus designed for the gas loading operation enables precise loading as well as sealing without air contamination.

A brine-saturated cement bar is firstly introduced into a Au cell (to prevent air contamination from the cement pores), then additional brine is loaded until the bar is completely immersed, and finally the gas is loaded (Fig. 1, left). Under *P–T*, phase equilibria among H₂O–NaCl–H₂S–CO₂ could induce the aqueous liquid phase volume to diminish and the cement bar not to be completely immersed in the aqueous liquid. The *in-situ* fluid state and composition surrounding cement can be monitored via fluid inclusions synthesis (see Section 2.6). The total volume of brine in the system is the sum of “free” brine (surrounding cement) and the cement pore-space brine. The mass ratios (free + pore-space brine)/gas, (free + pore-space brine)/cement and cement/steel are respectively 1, 1 and 4.

2.3. Pressure and temperature conditions and durations

Two experiments were performed at 500 bar–120 °C with two durations (15 and 60 days) to investigate the potential evolution

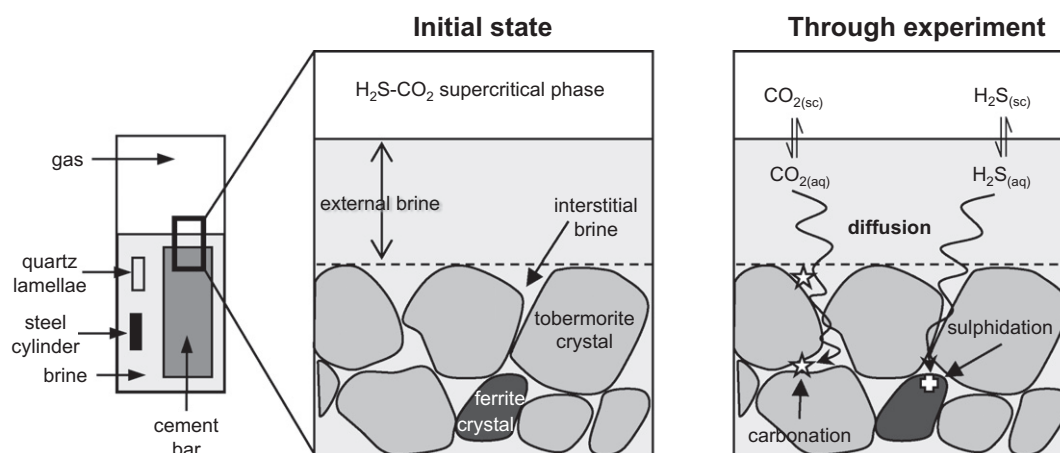


Fig. 1. Initial fluid phase distribution between cement and its surroundings (left) and transport and chemical processes occurring during the experiment (right).

of the system between these two times. A supplementary set of experiments was performed at 200 °C to maximize the reactions rates to counterbalance the relatively short duration of experiments regarding the life-time of a well. Only few deep oil and gas reservoirs reach such high temperature (e.g. the Elgin Franklin and Shear Water North Sea fields). As the modelling work was based on these experiments (see the rationale in Section 3.3.1), the main results are set out in Appendix A. The experimental P – T conditions are based on deep sour oil field conditions (4 km depth and overpressured) in the Caspian Sea, which are candidates for acid gas injection. H_2S -rich petroleum fluids are frequently located in deep formation at high P – T conditions. The experimental pressure setting is higher than the maximum value encountered in the Alberta sour gas sequestration sites (360 bar; Bachu and Gunter, 2005) and in the CO_2 -storage pilots Sleipner (100 bar; Gaus et al., 2005), Weyburn (150 bar; le Nindre and Gaus, 2005) and In-Salah (180 bar; Rutqvist et al., 2010), but similar to the initial Rouse pressure conditions (480 bar before depletion; de Chevilly et al., 1969). The experimental temperature setting is higher than the ones encountered in the CO_2 -storage pilots Sleipner (37 °C; Gaus et al., 2005) and Weyburn (54 °C; le Nindre and Gaus, 2005) but comparable to the maximum temperature encountered in the Alberta sour gas sequestration sites (110 °C; Bachu and Gunter, 2005) and lower than the temperature of Rouse (150 °C; de Chevilly et al., 1969).

2.4. Cement and steel characterization techniques

At the end of the experiment, the cement bars were recovered, and then immersed for 1 day in deionized water to dilute NaCl and prevent halite precipitation during the subsequent oven-drying at 70 °C. The bars were then split into four parts. The first one was used for measuring porosity. The second part was finely crushed in an agate mortar for XRD analysis. The third part was prepared as a resin-supported polished cross-section for SEM and micro-Raman analyses. The last part was glued onto a support so that the freshly broken surface faced upwards for SEM analysis.

The steel corrosion deposits were analysed by:

- Optical microscopy on cross-sectional polished sections.
- Transmission Electron Microscopy (TEM), having been scraped off with a scalpel blade.
- SEM on deposit surfaces.

The TEM is a CM20 Philips instrument operating at 200 kV equipped with a Si–Li detector and a Li super ultra thin windows

SUTW equipped with an EDAX energy dispersive X-ray analyzer. Spectra were collected under nanoprobe mode, over a period of 40 s from an area of around 10 nm in diameter. Sample particles were deposited onto a Cu grid covered by a C film after grinding and dispersion in ethanol. After evaporation of the ethanol, the grid was then placed in the TEM chamber.

The SEM was a Hitachi S-2500 (LaB6) machine equipped with a Noran Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) and a Back Scattered Electron (BSE) detector. The accelerating potential depended on the sample (7–20 kV). Elemental mapping was performed with the software Applied Spectral Imaging-Vista at an accelerating potential of 20 kV. The secondary electron observational mode (or normal mode) enabled the texture of the sample to be investigated while the BSE mode enables chemical contrasts to be visualized. TEM and SEM data was acquired at the Université de Lorraine's Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (Nancy, France).

Raman chemical imaging combines Raman spectroscopy, optical microscopy with an automatic 2D stage and digital imaging to provide 2D maps with molecular-based contrasts (Sahu et al., 2002). This technique is complementary to SEM chemical imaging, which distinguishes element-based contrasts but not mineral species. Raman spectroscopy has been used to identify CSH (Conjeaud and Boyer, 1980; Kirkpatrick et al., 1997; Deng et al., 2002) and $CaCO_3$ polymorphs (Gabrielli et al., 2000; Deng et al., 2002; Martinez-Ramirez et al., 2003; Corvisier et al., 2010). Raman chemical imaging has been used to determine spatial distribution of sulfates (thaumasite, ettringite and gypsum; Jallad et al., 2001; Sahu et al., 2002) and $CaCO_3$ polymorphs within the cement (Corvisier et al., 2010).

Raman chemical imaging was performed using the Labspec software (Horiba-Jobin Yvon). The images were composed of 64×64 varying sizes pixels (1–5 μm), where each corresponds to a spectrum. A $\times 50$ dry lens was used and the spectrometer was a Labram type (Jobin-Yvon) with an Edge filter and a CCD detector cooled at -30 °C. The excitation radiation at 514.532 nm was provided by an Ar⁺ laser (type 2020, Spectraphysics). A grating of 1800 grooves per mm (resolution of around 2 cm^{-1}) was chosen. Acquisition time for each spectrum was 20 s. Raman data was acquired at the Université de Lorraine's G2R laboratory (Nancy, France).

XRD patterns were recorded on global ground samples with a Philips X'pert Pro X'celerator diffractometer using the Cu $K\alpha$ radiation from 5° to $80^\circ 2\theta$, with a step scan of $0.017^\circ 2\theta$ and a duration of 20 s at the Université de Lorraine's LCSM laboratory (Nancy, France).

The water porosity of the cement bars is given by the following equation:

$$\Phi_w = \frac{m_s - m_d}{V \cdot \rho_{H_2O}} \quad (1)$$

where Φ_w is the connected water accessible porosity, m_s is the water-saturated sample weight (g), m_d is the dried sample weight (g), V is the cement bar volume (cm^3) and ρ_{H_2O} is the water density (g/cm^3 , assumed to be 1 at room conditions). The uncertainty on the porosity calculation includes weight and volume measurement uncertainties.

2.5. Residual gas analysis

The gas line designed for the gas loading of cells also enabled residual gas i.e. unreacted gas to be recovered after the experiments (Jacquemet et al., 2005). The quantitative analysis of the residual gas was performed by Raman spectrometry (Dubessy et al., 1989; Jacquemet et al., 2005). The rate of gas consumption was determined by the relative difference between the residual and initial H_2S and CO_2 mass.

2.6. In-situ fluid sampling and analysis: synthetic fluid inclusions

Quartz crystal lamella with empty micro-cavities were loaded into each cell adjacent to the cement bar (Fig. 1) for fluid inclusion synthesis (Bodnar and Sterner, 1987). This was used for *in-situ* microsampling of the fluid surrounding the cement and for the investigation at experimental P – T of: (1) phase equilibrium by micro-thermometry; (2) speciation of fluids by micro-Raman spectroscopy coupled with micro-thermometry. Further details are given in Jacquemet et al. (2005, 2008) and Pironon et al. (2007).

3. Results

3.1. Initial cement sample composition

The initial cement had some voids partially filled with CSH platelet crystals (Fig. 2a). The SEM observations showed that it was mainly composed of a matrix where quartz grains (SiO_2) and minor phases C_2S (Ca_2SiO_4) and ferrites (C_4AF or $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) – clinker remnants – were homogeneously embedded (Fig. 2b). The quartz grains correspond to silica flour (actually composed of quartz grains) residues i.e. not consumed by the pozzolanic reactions during the cure. The occurrence of these reactions was shown by the observation of rims around the quartz grains (see Fig. 4 in Jacquemet et al., 2005). The XRD pattern shows the characteristic peaks of 11 Å tobermorite, quartz and ferrite (Fig. 3). The 11 Å tobermorite will be referred to as “tobermorite” hereafter. The tobermorite peaks on the XRD pattern have a low intensity, attesting that this mineral is poorly/cryptocrystallized. The cement matrix is, therefore, composed of an assemblage of semi-crystalline tobermorite. The calculated chemical formula is given in Jacquemet et al. (2008): $\text{Ca}_{5.4}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The elemental composition of the starting/cured cement is given in Supplementary Data 1. Its major constituents were CaO , SiO_2 and volatiles. These oxides were contained in tobermorite and quartz demonstrating that these two minerals are the major phases of the cement. The porosity measurement indicates a value of 43%.

3.2. Reacted cement

The micro-thermometric investigation of quartz lamellae recovered after experiments showed that all the fluid inclusions were aqueous liquid single phase at the experimental temperature (see

the insert of Fig. 4). This observation confirms that the surrounding fluid of the cement bar under P – T is the brine. The bar was, therefore, still immersed in the brine without direct contact with the gas phase (Fig. 1, right). The micro-Raman analysis of the fluid inclusions brine showed it was enriched in dissolved sulfides represented essentially by the species HS^- (Fig. 4). The predominance of HS^- demonstrates that the brine pH is basic (Supplementary Data 2).

The XRD analyses after 15 and 60 days both revealed the presence of tobermorite, quartz and calcite (CaCO_3) (Fig. 3). For both experimental durations, XRD patterns are similar in terms of peak assignments and signal intensity, suggesting that tobermorite, quartz and calcite fractions are similar.

The mineralization rates of H_2S and CO_2 are in the ranges 9–14% and 8–21%, respectively, (Supplementary Data 3) attesting H_2S and CO_2 reactions with the solid phases in the system.

For both experimental durations, the porosity decreased by 9–27 points (from 43% to 34–16%) (Supplementary Data 4).

3.2.1. Mineralogical profiles

The SEM/EDX observations show layers parallel to the faces of the cement (Fig. 2c–e). Their thickness does not increase between 15 and 60 days (Fig. 2d and e). Three successive layers appear from the core of the cement to the cement–solution interface at 15 and 60 days (Fig. 2d and e and Supplementary Data 4):

- a homogeneous inner zone (layer I).
- a heterogeneous zone (assemblage of dark and bright grey zones) of about 100 μm thick (layer II),
- a dense CaCO_3 external coating of about 40 μm thick (layer III).

After 60 days of alteration, CaCO_3 ‘popcorn’-shaped micro-crystals appear within the matrix (Fig. 2f).

The elemental mapping of Ca and Si shows that the layer II is heterogeneous: the Ca-concentrated areas (light grey) are reversely Si-depleted (dark grey) (Fig. 2). This suggests that layer II is made of an assemblage of CaCO_3 and silica and globally Ca-depleted compared with the inner matrix.

C–S–H, vaterite and calcite were identified using micro-Raman spectroscopy in the area depicted on the SEM observation of the Fig. 5. The spectra are shown in the Supplementary Data 5. For the Raman chemical imaging, spectral windows were chosen to distinguish the different minerals (Supplementary Data 5). The Raman chemical imaging shows: (1) calcite is richer in layer II than in layer I, (2) vaterite occurs at the boundary between layer I and layer II, (3) CSH is conserved in the inner cement (layer I), while it disappears in layer II.

Chronologic mineralogical profiles are constructed using a combination of the different characterization techniques (Fig. 6). The mineralogical profile is similar (in terms of mineralogy and layer thickness) between 15 and 60 days except for the occurrence of calcite inclusions embedded in the matrix after 60 days. The profile shows from the inner to the outer part of the sample:

- a pristine cement with preservation of the initial assemblage of tobermorite + quartz (I),
- an altered layer (II), itself composed of a thin calcite-rich layer (IIa) and a decalcified layer associating silica-rich products and dispersed carbonates (IIb),
- a dense surface calcite deposit (III).

3.2.2. C_2S , ferrites and quartz transformations

The XRD analyses of the samples reveal the disappearance of the ferrites (Fig. 3). In the inner area (I), the ferrites and C_2S structures are conserved (Fig. 2g) while their composition has changed (pseudomorphosis). C_2S is decalcified into a silica-rich phase

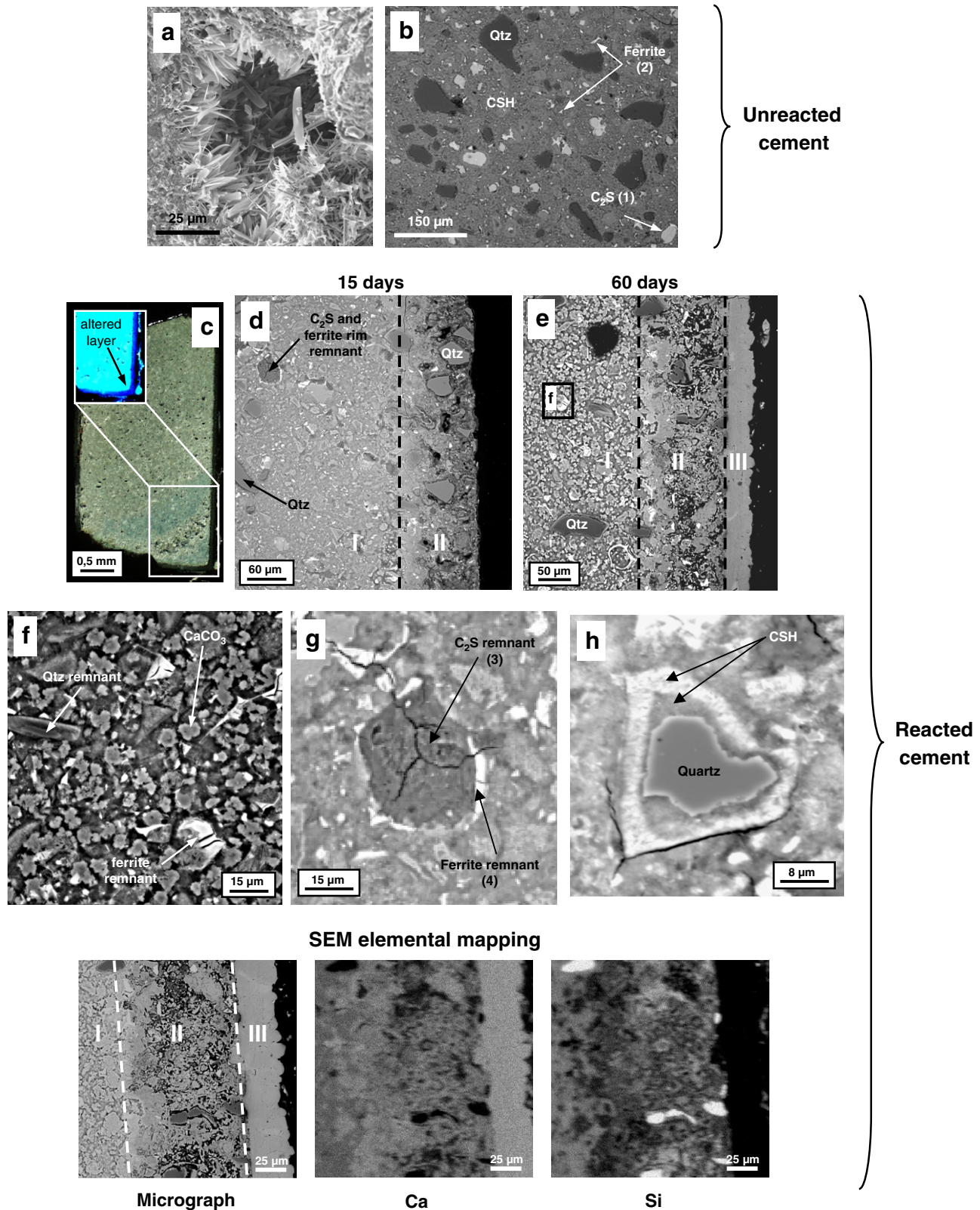


Fig. 2. Binocular, SEM observations and elemental mapping of cement. Initial cement observation showing a void covered with platelets of CSH (a); initial cement observation showing crystals of quartz (Qtz), C₂S and ferrites embedded in the CSH matrix (b); binocular observation of the cement after the 15-day experiment (the insert is a processed image showing the altered and the pristine regions) (c); outer part of the cement sample after the 15-day experiment (the surface CaCO₃ deposit (layer III) was removed while the section was prepared) (d); outer part of the cement sample after the 60-day experiment (the black spot on the top left-hand side of the micrograph is a drop of glue) (e); detail of (e) showing microcrystals of calcite embedded in the CSH matrix (f); C₂S and ferrite remnants in the inner zone of the cement (g); CSH replacing quartz grain (pseudomorphing) (h). *Notes:* the Arabic numbers in parentheses refer to the local EDS analyses reported in Table 1; in the elemental mapping, bright vs. dark relates to high vs. low concentration.

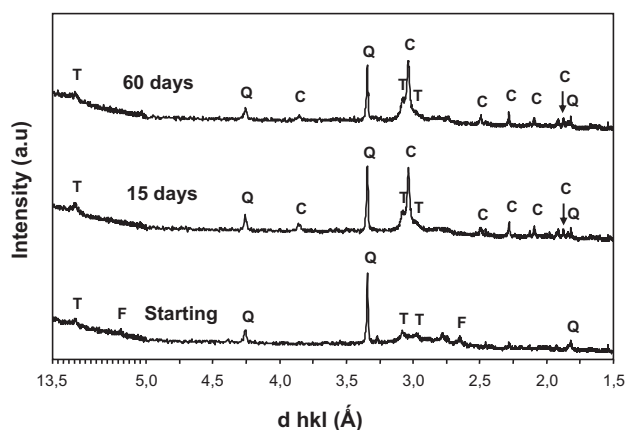


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the whole cement bars. T: 11 Å tobermorite; F: ferrite; Q: quartz; C: calcite.

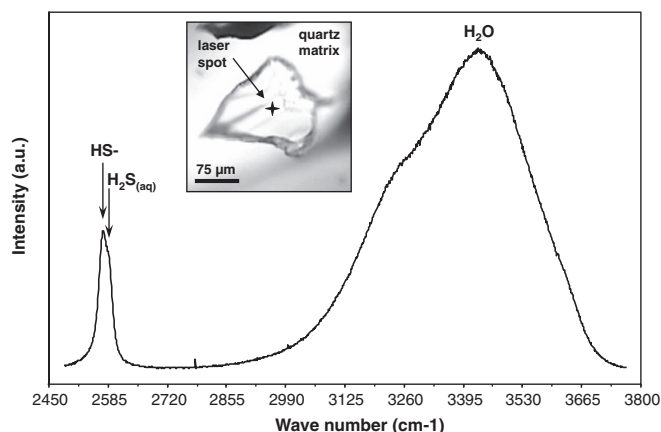


Fig. 4. Raman spectrum of the brine trapped in the synthetic fluid inclusions showing the presence of HS⁻ and H₂S_(aq) species and the predominance of the former. Insert: micro-thermometric observation of fluid inclusion at the experimental temperature.

(Table 1), ferrites are enriched in S and depleted in Ca and Al, while still being O-bearing, suggesting that they are transformed into a poorly crystallized sulfate-group solid (not detected by XRD). Quartz partial replacement by CSH is observed (Fig. 2h) while the intensities of the XRD patterns peaks do not decrease with time (Fig. 3). The CSH rims around the residual quartz cores are chemically zoned. It has to be noted that the quartz replacement by CSH takes place with no creation of pore space between quartz and matrix.

3.2.3. Experiments at 200 °C

The results of experiments at 200 °C were similar to the experiments at 120 °C: a calcite surface deposit was identified after 15 days (Appendix A) and there were no increases in alteration layers thickness after this time. Nevertheless, some differences need to be highlighted: the outer layer of cement (similar to the layer II depicted in the experiments at 120 °C) appears to be strongly decalcified; additional phases were identified (pyrite, scawtite and xonotlite); and quartz was dissolved within the cement core with creation of pore space (Supplementary Data 6).

3.3. Reactive transport modelling

3.3.1. Simulation set-up

A 1D model with the reactive transport code HYTEC was defined (van der Lee et al., 2003). The aim of the numerical modelling is to help with the interpretation of the experimental results. The model is based on the 200 °C experiments and hence on the mineralogy depicted in these experiments. This option was chosen to define the initial mineralogy in the model as simply as possible: indeed, the initial mineral assemblage of the cement cured at 200 °C is simpler than at 120 °C. It is made of CSH only (xonotlite) while the cement is made of a tobermorite + quartz assemblage at 120 °C (Jacquemet et al, 2005; Jacquemet, 2006). Accordingly, the initial cement model was based on that observation. Also, the product of the reaction of ferrites with dissolved sulfides is not clearly identified in the 120 °C experiments while pyrite is clearly identified as a reaction product between the ferrites and the

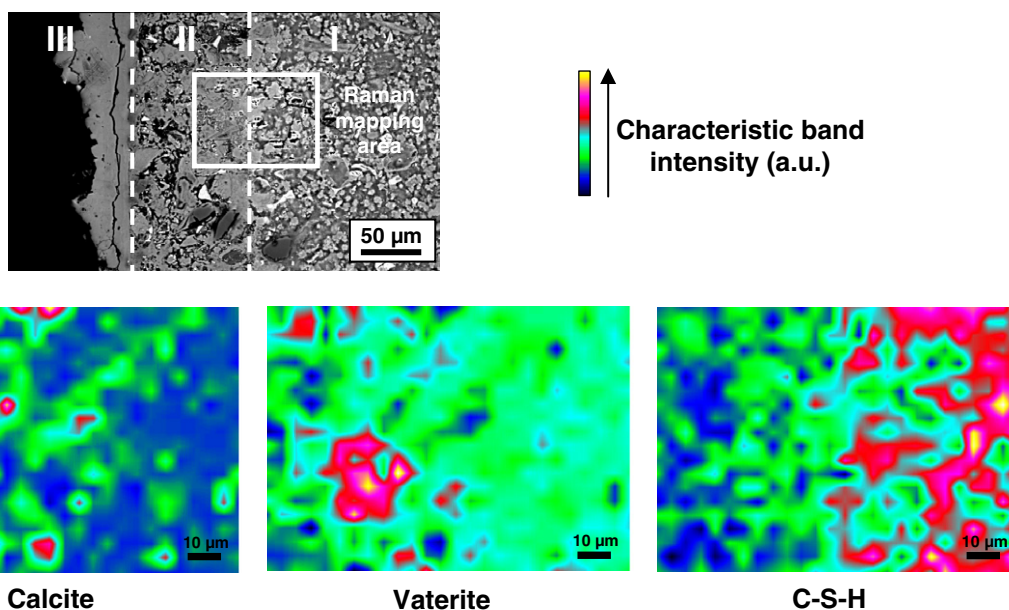


Fig. 5. Cement micro-Raman mineralogical mapping. Notes: The beams space step is 5 µm; the spectral windows chosen to distinguish the minerals are listed in Supplementary Data 5.

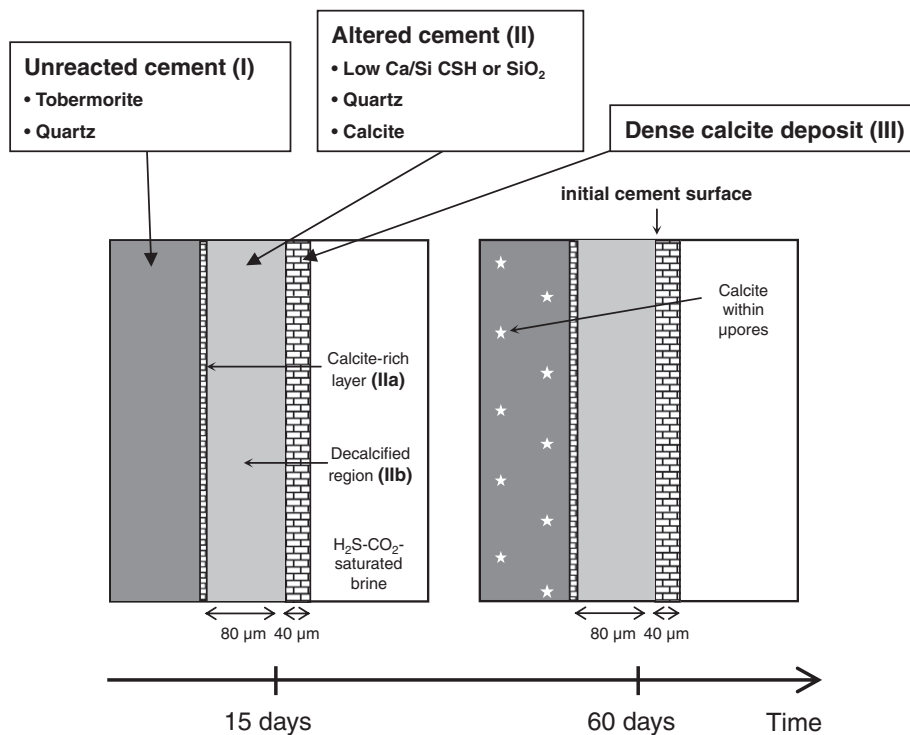


Fig. 6. Interpreted mineralogical profiles of cement at 15 and 60 days.

Table 1
Clinker remnants SEM/EDX (semi-quantitative) analyses before and after reaction with gas. Only the analyses after 15 days of alteration are shown. The corresponding analyses numbers appear in Fig. 2.

Analysed phase	Composition (atom. %)						Mineralogical interpretation	Analyse number in Fig. 2
	Ca	Si	Al	Fe	S	O		
<i>Unreacted cement</i>								
C ₂ S	26	13	1	0	0	58	C ₂ S	1
Ferrite	21	2	9	8	0	56	Ferrite	2
<i>Reacted cement</i>								
C ₂ S form	6	24	2	1	0	63	Silica	3
Ferrite form	4	2	2	8	14	68	Unidentified	4

dissolved sulfides in the 200 °C experiments. The precise model set-up is presented in Jacquemet (2006).

The feedback of mineral dissolution/precipitation on the diffusion coefficient was accounted for through a modified Archie's law, which relates diffusion and porosity (Archie, 1942; Chilingarian et al., 1992), following the Hytec formalism (Lagneau and van der Lee, 2010):

$$D_e(\phi) = D_{e0} \times \left(\frac{\phi - \phi_c}{\phi_0 - \phi_c} \right)^\alpha \quad (2)$$

where D_e is the effective diffusion coefficient, ϕ is the bulk porosity, ϕ_c is a minimal (critical) porosity under which no diffusion occurs, and α is the Archie exponent. The subscript "0" means initial time. This Archie's law was not specifically designed for cement evolution, but it has been used successfully in the past for cement degradation simulations reproducing observed alteration front thickness after experiments (e.g. de Windt and Devillers, 2010). Archie's law was chosen for this study because of its physical basis and flexibility, as no law was properly established for this specific application. The initial porosity and diffusion in the zones of the simulations have been specified from the observations and literature. In the fluid, $\phi_0 = 1$, and $D_{e0} = 1.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (calculated from the water diffusion coefficient

at 25 °C, $\sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, the water dynamic viscosity and the temperature); In the cement, $\phi_0 = 0.4$ and $D_{e0} = 6.7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. An Archie exponent $\alpha = 1.8$ has been set in the cement as in Lagneau (2000). Also, Trotignon et al. (2006) used a α value around 2 for cement with silica additives and Huet et al. (2010) cite the work of Bentz et al. (2000) and Bentz (2000) where the authors used $\alpha = 2$ for cement with silica additives. The Archie exponent in the calcite precipitation crust has been used as a fitting parameter.

The initial cement, due to the high temperature, was composed of crystallized CSH. It was simulated with a foshagite + tobermorite assemblage, consistent with the initial Ca/Si ratio of close to 1. The continuous decalcification of this assemblage was approximated by a set of discrete CSH with decreasing solid Ca/Si: tobermorite, gyrolite and $\text{SiO}_{2(\text{am})}$, each representing a region in the pH-solid Ca/Si space. Although the experimental evidence suggests that the secondary phases are amorphous in the decalcified zone (layer II), a crystalline CSH formulation (tobermorite, gyrolite) was chosen: this choice was due partly to consistency issues with the initial crystalline phases in the cement, and partly to a lack of thermodynamic data for the amorphous phases at 200 °C; moreover, Blanc et al. (2010) revealed that although the amorphous CSH have slightly higher solubilities, the solubilities of amorphous and crystalline CSH are similar, for a given Ca/Si ratio (see Fig. 9 of

Blanc et al., 2010). A small concentration of hematite within the initial cement was defined to account for Fe(III) presence (from ferrites). A set of Fe(II/III)-bearing minerals: magnetite, pyrite and pyrrhotite, was also considered to account for the reaction of ferrites with dissolved sulfide to produce pyrite that are observed in the reacted cement (Supplementary Data 6). The Fe^0 from steel corrosion was not taken into account in the simulation as the focus was on cement degradation. Nevertheless, the corrosion modelling could be addressed using kinetic law as Fe^0 is thermodynamically unstable in water. The thermodynamic constants for the mineral and aqueous reactions were taken from the CTDP database (CTDP, 2005; Table 2). Due to the fast kinetics of hydrolysis and carbonation of cement minerals (e.g. Regnault et al., 2009), all the chemical calculations were made under local thermodynamic equilibrium assumption.

3.3.2. Simulation results

In the first simulations, the calcite precipitation occurred near the brine-cement interface, within the cement zone. Indeed, in this area, the remaining CSH buffers the pH to high values favourable for calcite stability; furthermore, an easy access to dissolved Ca is provided from CSH hydrolysis. These effects guarantee a greater thermodynamic stability for calcite. This is contrary to the observation, where massive precipitation of calcite occurs outside the cement at the brine-cement interface. However, a closer observation in the experiments revealed small amounts of calcite precipitation within the cement, limited in large macro-pores and in micro-pores between the CSH phases (Appendix A). It was, therefore, conjectured that calcite was indeed thermodynamically stable within the cement, but was essentially prevented from precipitating due to “steric effects” (or alternatively mechanical constraints within the micro-porosity). This is supported by the work of Putnis et al. (1995) who suggest that the supersaturation needed to trigger precipitation into micro-pores is greater than in bigger pores. In other words, precipitation in macro-pores is energetically-favoured. Dewaele et al. (1991) also observed and measured that larger macro-pores are filled preferentially with the carbonation product (CaCO_3) during the carbonation of a cement mortar under CO_2 pressure up to 55 bar. Because of the lack of description of this phenomenon in HYTEC, this effect was simulated by including a kinetic limitation for the precipitation of calcite, with a higher rate in the brine than in the cement, to favour the precipitation outside the cement. For this purpose a precipitation kinetic constant of 1.10^{-4} mol/m²/s was defined for calcite (the formulation used for calcite precipitation reactions kinetics is listed in Appendix B). Then, in a fluid cell adjacent to the cement, a large volumetric surface area available for precipitation (1 m²/L) was defined while a smaller volumetric surface area available for precipitation (10^{-6} m²/L) was defined in the cement and in the rest of fluid cells. The length of the fluid cell adjacent to the cement is 60 μm in accordance with the observed calcite surface deposit thickness (Appendix A). Accordingly, the second simulation shows a massive calcite precipitation as a thin surface layer within the brine (which incidentally proves that calcite

can be thermodynamically stable at this location), followed by a zone with no calcite within the cement, and finally a zone of slight calcite precipitation further inside the cement, which is consistent with disseminated calcite precipitation in the micro-pores.

Finally, the second simulation's results reproduced the successive layers observed experimentally (Fig. 7):

- a calcite deposit at the surface of the cement characterized by low porosity (17%).
- a decalcified zone composed successively of silica, gyrolite (Ca/Si = 0.66) and tobermorite-11 Å (Ca/Si = 0.83),
- the unreacted cement described by the association of tobermorite-11 Å and foshagite (Ca/Si = 1.33).

The precipitation of the layer of calcite is responsible for a large decrease of porosity, and consequently a large decrease of the diffusion coefficient. The actual effect on diffusion was adjusted using a large Archie exponent: $\alpha = 9.4$. Although large values of α were needed, the simulation result is not very sensitive to its value: α values between 7 and 10 yielded effective armouring times of between 2 and 10 days, while the first experimental point is at 15 days (with armouring already occurring at this time). As a result, the diffusive fluxes between the cement and the external fluid decrease to a minimum value after 3 days (Fig. 8) and further limit reactions: the decalcified zone thickening rate increases rapidly at the beginning of the simulation, then significantly slows down after 5–10 days of simulation (Fig. 9). This is also consistent with the experimental results where the position of the reaction front is approximately the same after 15 and 60 days. The modelled decalcified zone thickness is about 2.5 times the observed thickness (250 vs. 100 μm); this seems to indicate that the model overestimates the quantity of low Ca/Si CSH precipitates (although there is no analysis of the concentration of the secondary phases after experiments). A main point to explain this inconsistency could be a continued (although small) diffusion through the calcite layer in the model. Also, the choice of crystalline (tobermorite and gyrolite) rather than higher solubility amorphous secondary CSH phases may have lead to larger amounts of low Ca/Si precipitates in the model. Finally, the only observable in the experiment is the position of the reaction fronts; it is possible that the total amount of secondary phase precipitates are equivalent in the experiment and the model, but a longer front in the simulation could be the consequence of the discretization. It has to be noted that the modelled consumption of gas components is consistent with the measured consumption: modelled consumption of 18% and 15% vs. measured consumptions of 12% and 15% for H_2S and CO_2 , respectively. Additional experimental information would be required to conclude either way. The effect of the dissolved H_2S is the reduction of the Fe(III) from the hematite, producing pyrite, pyrrhotite and magnetite (mixed Fe(III)/Fe(II)oxide). Indeed, a sensitivity analysis showed that the concentration of dissolved H_2S has no effect on the velocity of the CSH hydrolysis front: CO_2 is a

Table 2
Minerals considered for the numerical simulation; K represents formation reaction constants.

Mineral	Composition	Ca/Si ratio for CSH	log K @ 200 °C
Calcite	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- - \text{H}^+$	n.a.	0.5838
Foshagite	$3 \text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4 \text{Ca}^{2+} - 8 \text{H}^+ + 5.5 \text{H}_2\text{O}$	1.33	-41.0429
Tobermorite	$5 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{SiO}_{2(\text{aq})} - 10 \text{H}^+ + 10.5 \text{H}_2\text{O}$	0.83	-44.3339
Gyrolite	$2 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{SiO}_{2(\text{aq})} - 4 \text{H}^+ + 4.5 \text{H}_2\text{O}$	0.66	-16.2361
$\text{SiO}_{2(\text{am})}$	$\text{SiO}_{2(\text{aq})}$	0	+1.819
Hematite	$2 \text{Fe}^{3+} - 6 \text{H}^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	n.a. ^a	+8.5315
Magnetite	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} - 8 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O}$	n.a.	+3.8413
Pyrite	$\text{Fe}^{2+} + 0.25 \text{SO}_4^{2-} + 1.75 \text{HS}^- + 0.25 \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$	n.a.	+19.3946
Pyrrhotite	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- - \text{H}^+$	n.a.	+5.1368

^a Non-applicable.

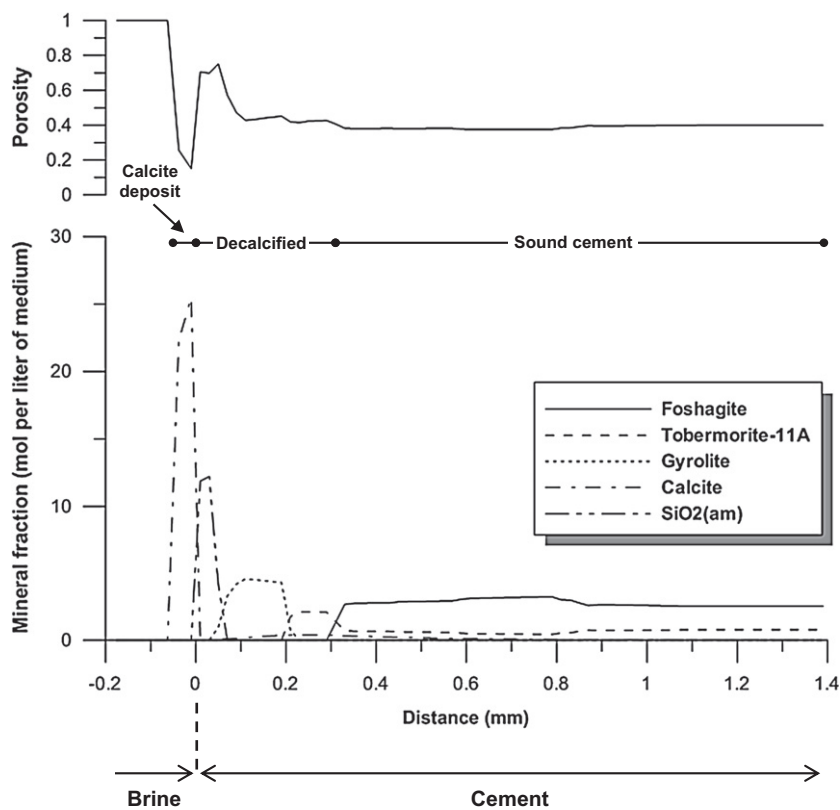


Fig. 7. Modelled mineralogical and porosity profiles of cement after 60 days of simulation. Notes: Foshagite: $C_4S_3H_{1.5}$; Tobermorite-11A: $C_5S_6H_{5.5}$; Gyrolite: $C_2S_2H_{2.5}$.

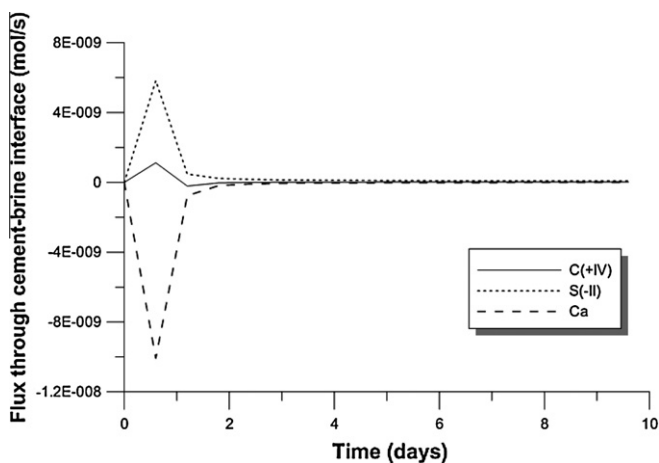


Fig. 8. Modelled matter fluxes through the cement–brine interface. Positive values stand for inward fluxes while negative values stand for outward fluxes. C(IV) and S(-II) stand for total dissolved carbonates ($CO_{2(aq)} + HCO_3^- + CO_3^{2-}$ + carbonate aqueous complexes) and total dissolved sulfides ($H_2S_{(aq)} + HS^- + S^{2-}$ + sulfides aqueous complexes), respectively.

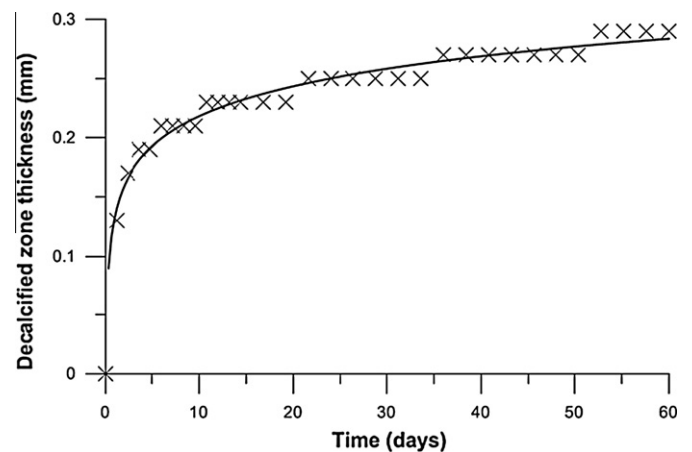


Fig. 9. Modelled decalcified zone thickness vs. time.

stronger acid than H_2S and is in sufficient quantity in these conditions to fully account for the CSH hydrolysis.

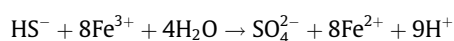
4. Discussion

4.1. Geochemical reactions and their consequences on transfer properties

In our experiments with mixed H_2S and CO_2 gases, the formation of Ca carbonates is due to the reaction of CSH carbonation as

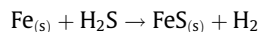
observed in CO_2 -only experiments under other (lower) P - T conditions (Andac and Glasser, 1999; Barlet-Gouédard et al., 2007; Kutchko et al., 2007, 2008; Rimmelé et al., 2008).

Dissolved sulfides from H_2S dissociation in water have a small effect on the global evolution of cement mineralogy since these siderophile compounds react only with the ferrites (minor phase of cement) to produce S-enriched phases which are difficult to identify. It is suspected that those phases are sulfate-group solids as they contain O (depicted by the EDS analysis, Table 1). The sulfates could have been co-formed with Fe(II) through the oxidation of dissolved sulfides by the Fe(III) from ferrites:

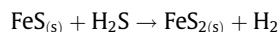


At 120 °C, the produced Fe(II) is not then combined with sulfides to form pyrite, while at 200 °C, pyrite is formed.

Dissolved sulfides are also consumed through steel Fe⁰ sulfidation to form pyrrhotite at the steel surface (Appendix C) (as observed by Fragiél et al., 2005):



Then, pyrrhotite is converted into pyrite through the “H₂S pathway” described by e.g. Rickard and Luther (1997):

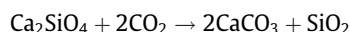


Hydrogen was identified by micro-Raman spectroscopy in the synthetic fluid inclusions (see the “V1” spectrum in Fig. 4 of Pironon et al., 2007) and in the residual gas of an equivalent experiment where cement was in a powder form (Jacquemet et al., 2008). At the cement–steel interface, the observation of pyrite clusters within the cement outer layer shows that dissolved Fe diffused early from steel to cement and reacted with *in-situ* dissolved sulfides to precipitate pyrite (Appendix C). Then, the fast formation of the dense calcite deposit prevented the further migration of dissolved Fe to the cement. Finally, the calcite and the pyrite deposits developed side-by-side and simultaneously as showed by the observation of pyrite and calcite inclusions in the calcite and pyrite deposits respectively. It is worth mentioning that the cement–steel interface observed is not representative of a “real” interface since the two materials were not initially bounded in the experiments. Further experimental work with a steel–cement composite sample (where the materials are initially bounded) would be necessary to investigate representative alteration processes at the steel–cement interface.

In the early stages of the experiments, the inverse Ca²⁺, dissolved carbonates and proton gradients drove diffusive fluxes through the cement–brine interface: the protons and dissolved carbonates diffused towards the inner part of the cement while Ca²⁺ diffused towards the external solution (Fig. 10). The formation of CaCO₃ (in the form of vaterite/calcite) at the interface between the inner cement (layer I) and the carbonated zone (layer II), or at the surface (layer III) can be explained by the following steps: (1) tobermorite hydrolysis leaving a silica-rich residue (amorphous silica) and releasing Ca²⁺ into the solution; (2) Ca²⁺ outward

diffusion; (3) precipitation of calcite by combination of dissolved carbonates and Ca²⁺ at the cement surface (Fig. 10). The identical layers thickness, mineralogical profile, XRD patterns and rate of gas consumption for the two experimental durations suggest that the system had reached a steady-state before 15 days. The precipitation of calcite at the cement surface formed a dense i.e. non-porous calcite deposit blocking the diffusion and further inward alteration (armouring). The modelling results confirm that the armouring of cement is due to the surface calcite deposit that reduces the diffusive fluxes of Ca and dissolved carbonates through the brine–cement interface so that the inward progression of the alteration is considerably reduced after 5–10 days. However, the modelled porosity of the calcite deposit is not sufficiently low (17%) to completely stop the diffusion as in the experimental observations. This may be due to discretization effect that forces the precipitated calcite quantity to be “diluted” over the size of the cell (60 μm length), or more probably to a poor description of the effect of mineral precipitation on diffusion in an open medium, for which Archie’s law was clearly not devised.

The precipitation of calcite micro-crystals (“popcorn” habitus) in the micro/nanopores of the tobermorite matrix observed at 60 days attests that the diffusion of dissolved carbonates had reached the cement core. Dissolved sulfides also reached the core of the cement as shown by the S-enrichment of the ferrites. Delayed calcite micro-crystal precipitation within the inner cement may be explained by kinetically-limited reactions of either cement phase decalcification or carbonate precipitation in the physico-chemical conditions occurring within the core cement. The work of Corvisier et al. (2010) and Thiery et al. (2007) also support the idea that the carbonation front progression is not only controlled by diffusion but also by mineral reactions kinetics. The full C₂S decalcification (observed also by Fabbri et al., 2009) would be the source of Ca²⁺ for the calcite micro-crystal precipitation:



This overall reaction could be either “indirect” i.e. with an intermediate step of CSH formation by C₂S hydration followed by a CSH carbonation step, or “direct” i.e. without a CSH formation step (as noted above). Hydration of C₂S usually produces CH and CSH at room temperature but only CSH are produced at high temperature (Dovál et al., 2006; Yanagisawa et al., 2006). Relatively homogeneous silica replacing C₂S is observed; this suggests that direct C₂S carbonation occurred as proposed by Goodbrake et al. (1979). Instead, the indirect C₂S carbonation would have produced intimately-mixed CSH residues and CaCO₃ within the C₂S structure as observed within the cement matrix.

The occurrence of pozzolanic reactions is shown by the quartz replacement by CSH. Globally, a small amount of quartz is consumed as shown by the XRD pattern quartz peak intensities that do not decrease with time and by the observation of quartz core residues. Porous space creation between quartz and matrix is avoided allowing the cement porosity not to be influenced by the quartz reactivity. In contrast, quartz is actually dissolved with creation of porous space and opening of porosity, at 200 °C (Supplementary Data 6). As pozzolanic reactions occurred during the cement cure, it is difficult to state if the observed features appeared during the cure or the alteration test with gas. As quartz is unstable in high pH solutions (as the cement interstitial brine), it is suggested that the pozzolanic reactions continue during the alteration test with gas.

Other studies describing carbonation profiles of cement monoliths in contact with CO₂-saturated brine report the precipitation of a CaCO₃-rich layer within cement but not as a surface coating (Andac and Glasser, 1999; Kutchko et al., 2007, 2008, 2009; Duguid and Scherer, 2010). This means the external brine pH in these studies was probably too low to favour calcite precipitation at

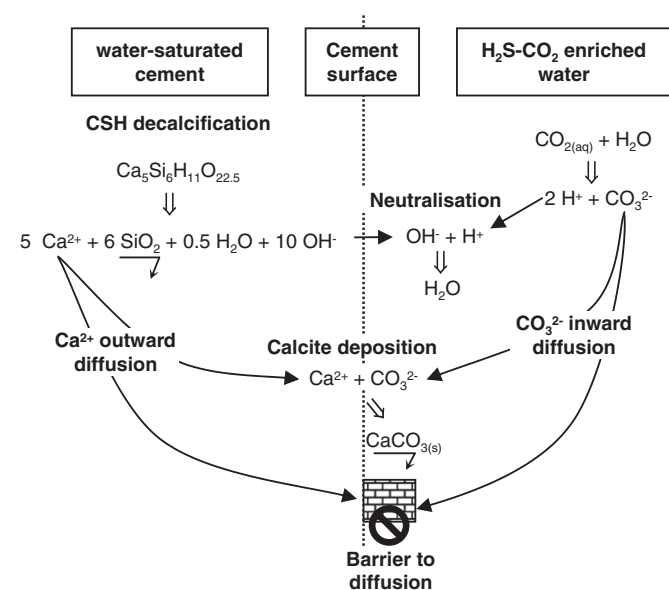


Fig. 10. Schematic process of calcite deposition on faces of cement and subsequent diffusion blocking (armouring). ‘Ca₅Si₆H₁₁O_{22.5}’ is the formula of the “common” tobermorite (non aluminous).

the cement surface, while in the present experiments the external pH is maintained sufficiently high to promote the calcite precipitation at this location. In the above-mentioned studies, the low pH of the external brine is attested by the occurrence of silica in the outer layer, as this mineral is stable under acidic conditions. In Andac and Glasser (1999), the pH value was maintained around 7, while it was maintained within a 3–5 range in Duguid and Scherer (2010). In the present experiments, the basic character of the external brine is attested by the predominance of the HS^- species relative to the $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ species within the brine trapped in the synthetic fluid inclusions. The external solution pH difference between the studies mentioned above (low pH) and the present study (high pH) is linked to the Water/Rock (W/R) ratio of the systems. In Andac and Glasser (1999) and Duguid and Scherer (2010), the external solution was regularly renewed during the experiments. The cumulative W/R ratio in these studies was thus extremely high. A W/R ratio of around 90 was calculated for the work reported in Kutchko et al. (2007). Also, in the studies of Kutchko et al. (2008, 2009) it was assumed that the W/R ratios of the experiments were high enough to prevent saturation of the solution with respect to the cement minerals (suggesting the pH of the external solution was not basic). In comparison, the W/R ratio in the present study is very low (around 1).

The processes that lead to the CaCO_3 efflorescence observed on the surface of cement-based materials exposed to the atmosphere (see Fig. 2 in Dow and Glasser, 2003) are similar to the processes depicted in this study. The dissolution/dissociation of CO_2 into $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ and the precipitation of CaCO_3 occur within a surface water film whose (basic) pH is controlled by cement minerals dissolution. Such a system is characterized by a low W/R ratio, as the present system.

A decrease in cement porosity (referred to as 'clogging') as a consequence of carbonation has been observed by several authors (Dewaele et al., 1991; Knopf et al., 1999; Liu et al., 2001; Short et al., 2001; Purnell et al., 2003; Fernandez Bertos et al., 2004; Wigand et al., 2009). Mainguy et al. (2000) and Pfingsten (2002) evidenced a positive relationship between porosity and intrinsic permeability and effective diffusion coefficient for cement-based materials. Furthermore, Dewaele et al. (1991) observed that CO_2 transport was halted due to marked changes of porosity and permeability accompanying the precipitation of carbonation products within the pore network in cement mortar carbonation experiments. Thus, the cement clogging and armouring observations suggest that the material is durable in the tested conditions. However, it is worth mentioning that the relationship between porosity and permeability is not always positive: in particular systems, a decrease of permeability is sometimes observed with increasing porosity due to transformations of primary minerals into pore-bridging minerals. Also, newly-formed carbonates need to be stable over time and carbonation of cement is achieved through the formation of a highly decalcified layer that alters its mechanical properties as shown by Fabbri et al. (2009).

4.2. Relevance for acid gas and CO_2 geological storage

It was observed that cement is carbonated when exposed to mixed H_2S – CO_2 , rather than being simply hydrolyzed (by acid attack) as if it had just been exposed to H_2S . Despite carbonation being a form of alteration (both chemically and mechanically), it could have a beneficial impact on transfer properties or at least lead to less severe damage than an acid attack. Obviously, as H_2S corrodes carbon steel, casing/tubing made of this material remains the weak link of the well construction.

This work also has implications with regard to fluid–cement interactions occurring in both acid gas and CO_2 geological storage.

The specificity of this work is the low W/R ratio of the investigated system. The consequence of this characteristic is that the cement basic pH buffering is conserved favouring the precipitation and conservation of calcite. Such a situation could be observed in near-well zones composed of tight rocks where slight water flow occurs (maintaining a virtual low W/R ratio) e.g. shales of caprocks. This point was illustrated in an on-field investigation by Carey et al. (2007). These authors recovered a cement–shale composite sample from a well–caprock interface located above a reservoir flooded by CO_2 injection for 30 years. The cement petrographic examinations showed that it partly conserved its mineral integrity i.e. it had a relatively pristine inner region (portlandite and CSH conservation). This feature could be attributed to the lack of significant water flow occurring within the cement–contacting shale, enabling the conservation for 30 years of the cement basic pH buffering, itself favouring the conservation of the CaCO_3 products (and associated clogging properties) and the slowing of CO_2 progression through core cement.

5. Conclusions

In the experiments with cement, steel, brine and mixed H_2S and CO_2 gases, the Ca-bearing cement phases (CSH and C_2S) were carbonated by reacting with CO_2 , while the Fe-bearing cement phases (ferrites) and the metallic Fe of steel reacted with H_2S . Globally, cement is carbonated rather than just hydrolyzed in the case of exposure to H_2S only. Carbonation can have a beneficial impact on the properties of cement or at least leads to less severe damage than hydrolysis.

The fast formation (within a few days) of a dense i.e. non-porous, calcite coating on the cement surface effectively stopped the inward carbonation by blocking diffusion. Also, the global porosity decrease of the cement (clogging) can be measured and its initial mineral assemblage is conserved. It is proposed that the low W/R ratio in the experimental system and mixed species diffusion and chemical reactions explain these features. The low W/R ratio allows the cement to buffer the interstitial as well as external solution pH at basic values favouring the precipitation and conservation of clogging and armouring CaCO_3 . This interpretation is confirmed by reactive transport modelling performed with the HYTEC code. The observed cement armouring, clogging and mineral assemblage conservation suggest the tested cement formulation (with silica flour additives) has improved transfer properties in the experimental conditions. The specificity of the experimental conditions is the low W/R ratio of the system. In gas storage, such a situation could occur in near-well zones where slight water flow occurs e.g. in shales of caprocks. The cement recovered from a well–caprock interface above a reservoir flooded by CO_2 injection over 30 years, examined by Carey et al. (2007), showed it had partly conserved its mineral integrity.

Other experimental conditions should also be tested: an open system with renewing of fluid and multiphase fluid surroundings to more realistically model the geological medium. Also, despite the fact that the observed features tend to conclude that cement is durable in terms of transfer properties, mechanical properties may be affected by the occurrence of chemically heterogeneous layers within cement. Finally, experimental durations shorter than 15 days should be considered to investigate the formation kinetics of the calcite deposit, for the system exposed in this paper.

Acknowledgments

This research work was financially supported by the French oil company TOTAL through its Residual Gas Management research

programme. The authors thank Nicolas Aimard, the leader of this research programme, for permitting the submission of this paper for publication. TOTAL also supplied the cured cement samples. We thank Jean-Paul Emeraux, Alain Kohler and Jaafar Ghanbaja from the Université de Lorraine and Thérèse Lhomme from the G2R laboratory (Université de Lorraine) for their support during the XRD, SEM, TEM and Raman analyses. We also thank the CRPG laboratory's *Service d'Analyse des Roches et des Minéraux* (SARM) (Nancy, France) for providing the ICP-AES analysis of cement. Finally, we thank the three anonymous reviewers who helped improve the paper.

Appendix A. Results of the 200 °C experiments

Fig. A1.

Appendix B. Formulation of precipitation reactions kinetics used by HYTEC

The following equation is used by the code to account for the precipitation of calcite *S*, in mol:

$$\frac{dS}{dt} = A \cdot k \cdot (1 - \Omega)$$

where *k* denotes a kinetic constant in mol/m²/s, *A* is the volumetric surface area expressed in m²/L, and Ω is the saturation state (Ionic Activity Product (IAP) over the dissolution constant, *K*).

Appendix C. Steel corrosion and steel–cement interface

A black corrosion crust is observed on the steel surface (Fig. C1a). The TEM investigations (observation, EDX spectroscopy and electronic diffraction) identified pyrrhotite (FeS) and pyrite (FeS₂) to be the major phases and Fe oxides, Fe sulfates and calcite to be the minor phases. The SEM surface observations show euhedral pyrrhotite crystals (Fig. C1b) and the optical microscopy shows the Fe sulfide deposit on steel (Fig. C1c). A steel–cement interface was identified in a 200 °C experiment (Fig. C1d; the dotted rectangle indicates the steel position). It is composed of the following successive layers from the outer to the inner cement:

- a dense pyrite deposit with inclusions of CaCO₃,
- a dense CaCO₃ deposit with inclusions of pyrite,
- a locally enriched pyrite cement (with clusters of pyrite).

Appendix D. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.apgeochem.2011.12.004](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.004).

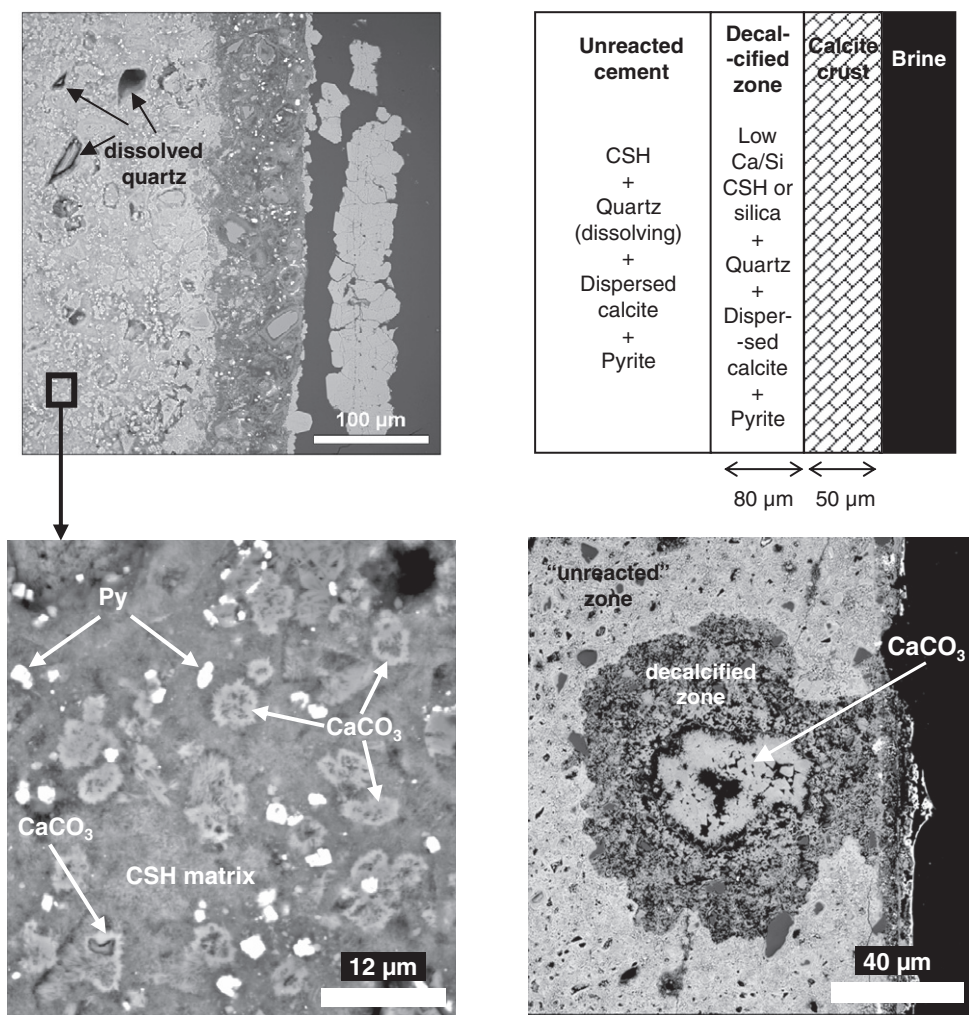


Fig. A1. SEM observation of cement altered at 200 °C (top left) and corresponding mineralogical profile (top right); CaCO₃ micro-crystals within the CSH matrix of cement altered at 200 °C (bottom left); void filled with CaCO₃ euhedral crystals surrounded by decalcified zone (bottom right) within the cement altered at 200 °C.

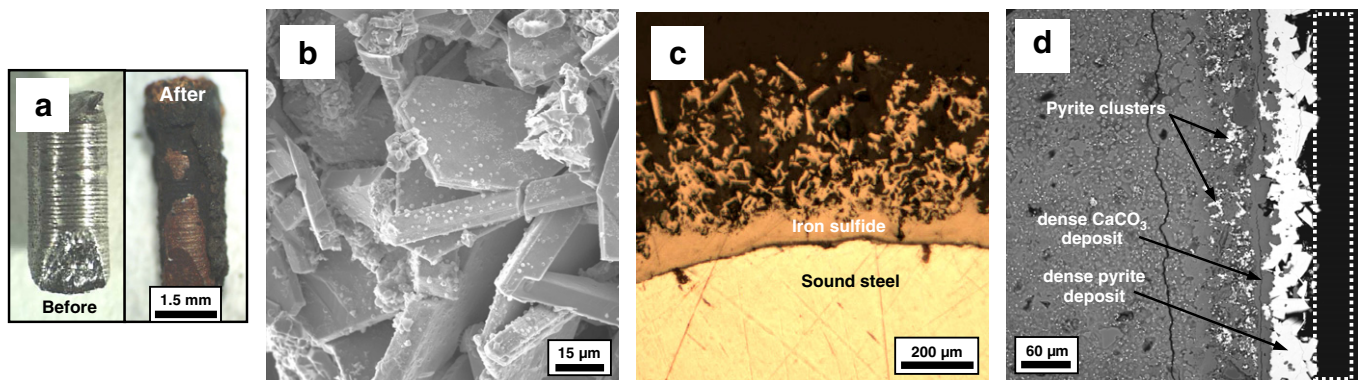


Fig. C1. Steel corrosion crust observations. (a) binocular observations of the steel cylinders before and after ageing; (b) SEM surface crust observation showing euhedral crystals of pyrrhotite; (c) optical microscope observation of a polished cross-section of the steel outer region; (d) BSEM micrograph showing the steel–cement interface.

References

- Andac, M., Glasser, F.P., 1999. Long-term leaching mechanisms of Portland cement-stabilized municipal solid waste fly ash in carbonated water. *Cem. Concr. Res.* 29, 179–186.
- Archie, G.E., 1942. The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics. *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 146, 54–61.
- Bachu, S., Gunter, W.D., 2005. Overview of acid-gas injection operations in western Canada. In: Rubin, E.S., Keith, D.W., Gilboy, C.F. (Eds.), *Proc. 7th Internat. Conf. Greenhouse Gas Control Technologies*. Elsevier Ltd., Oxford, pp. 43–448.
- Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O., 2007. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂-resistant cement. *Oil Gas Sci. Technol.* 62, 325–334.
- Bennion, D.B., Bachu, S., 2008. Drainage and imbibition relative permeability relationships for supercritical CO₂/brine and H₂S/brine systems in intergranular sandstone, carbonate, shale, and anhydrite rocks. *SPE Reserv. Evaluat. Eng.* 11, 487–496.
- Bentz, D.P., 2000. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials II. Multi-scale modeling of concrete diffusivity. *Cem. Concr. Res.* 30, 1121–1129.
- Bentz, D.P., Jensen, O.M., Coats, A.M., Glasser, F.P., 2000. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 30, 953–962.
- Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., Gaucher, E.C., 2010. Chemical model for cement-based materials: temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases. *Cem. Concr. Res.* 40, 851–866.
- Bodnar, R.J., Sterner, S.M., 1987. Synthetic fluid inclusions. In: Ulmer, G.C., Barnes, H.L. (Eds.), *Hydrothermal Experimental Techniques*. Wiley, New York, pp. 423–457.
- Bolivar, R.A., Campos, M.E., Ramirez, C., 2008. Effects of sour gases on oil well cements. *Interciencia* 33, 672–679.
- Carey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A., Guthrie Jr, G.D., 2007. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 1, 75–85.
- Chilingarian, G.V., Torabzadeh, J., Rieke, H.H., Metghalchi, M., Mazzullo, S.J., 1992. Interrelationships among surface area, permeability, porosity, pore size and residual water saturation. *Develop. Petrol. Sci.* 30, 379–397.
- Conjeaud, M., Boyer, H., 1980. Some possibilities of Raman microprobe in cement chemistry. *Cement Concrete. Res.* 10, 61–70.
- Corvisier, J., Brunet, F., Fabbri, A., Bernard, S., Findling, N., Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Beyssac, O., Goffé, B., 2010. Raman mapping and numerical simulation of calcium carbonates distribution in experimentally carbonated Portland-cement cores. *Eur. J. Mineral.* 22, 63–74.
- CTDP, 2005. <<http://www.ctdp.org>>.
- Damen, K., Faaij, A., Turkenburg, W., 2006. Health, safety and environmental risks of underground CO₂ storage – overview of mechanisms and current knowledge. *Clim. Change* 74, 289–318.
- de Chevilly, F., Colo, G., Henry, G., Nicolai, A., Quoix, J., Winnock, E., 1969. Meillon-Rousse natural gas field and stratigraphic deep structure of Pau anticline, (le champ de gaz de Meillon-Rousse et la structure profonde de l'anticlinal de Pau) France sud-ouest. *Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles Liquides* 24, 564–578.
- Deng, C.S., Breen, C., Yarwood, J., Habesch, S., Phipps, J., Craster, B., Maitland, G., 2002. Ageing of oilfield cement at high humidity: a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation. *J. Mater. Chem.* 12, 3105–3112.
- Dewaele, P.J., Reardon, E.J., Dayal, R., 1991. Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation. *Cem. Concr. Res.* 21, 441–454.
- de Windt, L., Devillers, P., 2010. Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids. *Cem. Concr. Res.* 40, 1165–1174.
- Dovář, M., Palou, M., Mojumdar, S.C., 2006. Hydration behavior of C₂S and C₂AS nanomaterials, synthesized by sol–gel method. *J. Therm. Anal. Calorimet.* 86, 595–599.
- Dow, C., Glasser, F.P., 2003. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. *Cem. Concr. Res.* 33, 147–154.
- Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C., 1989. Advances in C–O–H–N–S fluid geochemistry based on Raman analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Mineral.* 1, 517–534.
- Duguid, A., Scherer, G., 2010. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4, 546–560.
- Fabbri, A., Corvisier, J., Schubnel, A., Brunet, F., Goffé, B., Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., 2009. Effect of carbonation on the hydro-mechanical properties of Portland cements. *Cem. Concr. Res.* 39, 1156–1163.
- Fernandez Bertos, M., Simons, S.J.R., Hills, C.D., Carey, P.J., 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *J. Hazard. Mater.* B112, 193–205.
- Fragiel, A., Serna, S., Pérez, R., 2005. Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments. *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 1303–1309.
- Gabrielli, C., Jaouhari, R., Joiret, S., Maurin, G., 2000. In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling – determination of the structure of vaterite. *J. Raman Spectrosc.* 31, 497–501.
- Gasda, S.E., Bachu, S., Celia, M.A., 2004. Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. *Environ. Geol.* 46, 707–720.
- Gaus, I., Azaroual, M., Czernichowski-Laurioli, I., 2005. Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chem. Geol.* 217, 319–337.
- Goodbrake, C.J., Young, J.F., Berger, R.L., 1979. Reaction of beta-dicalcium silicate and tricalcium silicate with carbon dioxide and water vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 168–171.
- Huet, B.M., Prevost, J.H., Scherer, G.W., 2010. Quantitative reactive transport modeling of Portland cement in CO₂-saturated water. *Intern. J. Greenhouse Gas Control* 4, 561–574.
- Idriss, A.F., Negi, S.C., Jofriet, J.C., Hayward, G.L., 2001. Effect of hydrogen sulphide emissions on cement mortar specimens. *Can. Biosyst. Eng.* 43, 523–528.
- IPCC, 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- Jacquemet, N., 2006. Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré – Well materials durability in case of carbon dioxide and hydrogen sulfide geological sequestration. Thèse de doctorat, université de Lorraine (France). <<http://tel.ccsd.cnrs.fr/tel-00084391>>.
- Jacquemet, N., Le Gallo, Y., Estublier, A., Lachet, V., von Dalwigk, I., Yan, J., Azaroual, M., Audigane, P., 2009. CO₂ streams containing associated components – a review of the thermodynamic and geochemical properties and assessment of some reactive transport codes. *Energy Procedia* 1, 3739–3746 (Proc. 9th Internat. Conf. Greenhouse Gas Control Technologies, Washington D.C., 2008).
- Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E., 2005. A new experimental procedure for simulation of H₂S + CO₂ geological storage – application to well cement aging. *Oil Gas Sci. Technol.* 60, 193–206.
- Jacquemet, N., Pironon, J., Saint-Marc, J., 2008. Mineralogical changes of a well cement in various H₂S–CO₂ (–brine) fluids at high pressure and temperature. *Environ. Sci. Technol.* 42, 282–288.
- Jallad, K.N., Santhanam, M., Cohen, M.D., Ben-Amotz, D., 2001. Chemical mapping of thaumasite formed in sulfate-attacked cement mortar using near-infrared Raman imaging microscopy. *Cem. Concr. Res.* 31, 953–958.
- Kirkpatrick, R.J., Yarger, J.L., McMillan, P.F., Yu, P., Cong, X.D., 1997. Raman spectroscopy of C–S–H, tobermorite, and jennite. *Adv. Cem. Mater.* 5, 93–99.
- Knopf, C., Roy, A., Samrow, H.A., Dooley, K.M., 1999. High-pressure molding and carbonation of cementitious materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2641–2649.
- Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Dzombak, D.A., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4787–4792.

- Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Huerta, N., Lowry, G.V., Dzombak, D.A., Thaulow, N., 2009. CO₂ Reaction with hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions: effects of flyash admixtures. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3947–3952.
- Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Lowry, G.V., Dzombak, D.A., Thaulow, N., 2008. Rate of CO₂ attack on hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6237–6242.
- Lagneau, V., 2000. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux ; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, France.
- Lagneau, V., van der Lee, J., 2010. Operator-splitting-based reactive transport models in strong feedback of porosity change: The contribution of analytical solutions for accuracy validation and estimator improvement. *J. Contam. Hydrol.* 112, 118–129.
- Lavrenina, G.I., Tolochkova, M.G., Dmitrieva, V.A., Shishkina, L.D., 1988. Corrosion proof oil well cement for application in hydrogen sulfide aggression conditions. *Cem.* 11, 20–41.
- Lécolier, E., Rivereau, A., Ferrer, N., Audibert, A., Longaygue, X., 2006. Durability of oilwell cement formulations aged in H₂S-containing fluids. IADC/SPE Drilling Conf., 21–23 February 2006, Miami, SPE No. 99105. doi:10.2118/99105-MS.
- le Nindre, Y.-M., Gaus, I., 2005. Characterisation of the lower watrous aquitard as a major seal for CO₂ geological sequestration, (Weyburn Unit, Canada). In: Rubin, E.S., Keith, D.W., Gilboy, C.F. (Eds.), *Proc. 7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control technologies*. Elsevier Ltd., Oxford, pp. 761–769.
- Liu, L., Ha, J., Hashida, T., 2001. Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste. *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 1791–1794.
- Machel, H.G., 2005. Geological and hydrogeological evaluation of the Nisku Q-Pool in Alberta, Canada, for H₂S and/or CO₂ storage. *Oil Gas Sci. Technol.* 60, 51–65.
- Mainguy, M., Tognazzi, C., Torrenti, J.-M., Adenot, F., 2000. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cem. Concr. Res.* 30, 83–90.
- Martinez-Ramirez, S., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J.V., Domingo, C., Fortes, C., Blanco-Varela, M.T., 2003. Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar. *Cem. Concr. Res.* 33, 2063–2068.
- Pfingsten, W., 2002. Experimental and modeling indications for self-sealing of a cementitious low- and intermediate-level waste repository by calcite precipitation. *Nucl. Technol.* 140, 63–82.
- Pironon, J., Jacquemet, N., Lhomme, T., Teinturier, S., 2007. Fluid inclusions as micro-samplers in batch experiments: a study of the system C-O-H-S-cement with application to the geological storage of industrial acid gas. *Chem. Geol.* 237, 264–273.
- Purnell, P., Seneviratne, A.M.G., Short, N.R., Page, C.L., 2003. Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 2: microstructural observations. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 34, 1105–1112.
- Putnis, A., Prieto, M., Fernandez-Diaz, L., 1995. Fluid supersaturation and crystallization in porous media. *Geol. Mag.* 132, 1–13.
- Regnault, O., Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chem. Geol.* 265, 113–121.
- Rickard, D., Luther III, G.W., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 C: the mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 135–147.
- Rimmele, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. *Cem. Concr. Res.* 38, 1038–1048.
- Rutqvist, J., Vasco, D.W., Myer, L., 2010. Coupled reservoir-geomechanical analysis of CO₂ injection and ground deformations at In Salah, Algeria. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4, 225–230.
- Sahu, S., Exline, D.L., Nelson, M.P., 2002. Identification of thaumasite in concrete by Raman chemical imaging. *Cement Concrete Compos.* 24, 347–350.
- Short, N.R., Purnell, P., Page, C.L., 2001. Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *J. Mater. Sci.* 36, 35–41.
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics. *Cem. Concr. Res.* 37, 1047–1058.
- Trotignon, L., Peycelon, H., Bourbon, X., 2006. Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. *Phys. Chem. Earth* 31, 610–617.
- van der Lee, J., de Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci.* 29, 265–275.
- Wigand, M., Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chem. Geol.* 265, 122–133.
- Yanagisawa, K., Xiulan, H., Onda, A., Kajiyoshi, K., 2006. Hydration of β-dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cem. Concr. Res.* 36, 810–816.

- B.4 Regnault O., V. Lagneau and H. Schneider (2009)**
« Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂ », *Chemical Geology*, 265, 113-121.



Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂

Olivier Regnault^{a,*}, Vincent Lagneau^a, Hélène Schneider^b

^a  cole des Mines de Paris, Centre de Géosciences, 35, rue Saint Honoré, Fontainebleau, 77305 Cedex, France

^b EDF R&D, Département "Matériaux & Mécanique des Composants", Site des Renardières, Route de Sens,  cuelles, Moret-sur-Loing, 77818 Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Accepted 17 March 2009

Editor: J. Fein

Keywords:

Portlandite carbonation
Kinetic rate
Supercritical CO₂
Experimental study
CO₂ sequestration

ABSTRACT

A series of experiments was performed to observe and quantify the reactivity of portlandite with supercritical CO₂. The experiments were carried out in a batch reactor under different conditions: pressure of 160 bar, temperatures of 80, 120, and 200  C, presence or absence of liquid water. Initial reaction rates are proposed, based on two independent techniques: measurements of the advancement of reaction by X-ray diffractometry (i.e. quantification of newly formed mineral assemblage), and monitoring of volume of CO₂ injected into the batch reactor to compensate for pressure drop during the experiment (CO₂ consumption, exsolution of secondary H₂O).

The scanning electron microscopy observations show two different behaviours: in the presence of liquid water, the reaction leads to the complete carbonation of the portlandite into calcite. On the other hand, in the absence of a liquid phase, partial carbonation leads to the passivation of the portlandite surface by precipitation of a coating of tiny calcite crystals, and an incomplete weathering reaction of the portlandite.

  2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Geological storage of carbon dioxide (CO₂) is a potentially interesting technique to help mitigate greenhouse gas emissions to the atmosphere (Bachu and Adams, 2003; IPCC, 2007). The efficiency of the storage relies on several trapping mechanisms (e.g. solubility, residual gas, mineralization), and on good sealing properties of the cap-rock and of the eventual access wells over the long term.

Wells run through the cap-rock: they constitute a major physical and chemical potential weak point of the storage (Carrey et al., 2007; Wigand et al., 2009-this issue). Indeed, cements are the main component of the wells and their completion plugs; they are also known to react strongly with CO₂-rich fluids. In contact with such fluids, the mineralogy of the cement changes: mineral phases such as portlandite (Ca(OH)₂), or calcium silicate hydrates are dissolved and new carbonate phases can precipitate (Onan, 1984; Krilov et al., 2000). It is vital to understand whether these carbonation reactions could enhance the confining properties (in terms of porosity, permeability, or mechanical resistance), or alternatively deteriorate the cement (e.g. by creating leakage via preferential pathways).

Hence our study focus on portlandite (Ca(OH)₂), one of the main usual crystalline phases composing borehole cements. Portlandite exhibits a strong reactivity to carbon dioxide, and can be entirely re-

crystallized into calcite in a short amount of time (Regnault et al., 2005; Gu et al., 2006) following the mass-balance equation:



Note that this equation is an overall equation, i.e. it does not refer to the actual phase of the CO₂ or the water, nor does it attempt to catch the actual chemical processes at stake, like mineral dissolution or aqueous ions speciation.

Portlandite reactivity is an important process in borehole cement degradation (Duguid, 2006; Rimmelé et al., 2008). Indeed, portlandite is a key component of a class of calcium-rich cements, and can be considered in a first approach as a chemical analogue to calcium silicate hydrates, which are a major component of most cements and a key component of their hydraulic and mechanical properties (Taylor, 1997). Hence, an accurate description of portlandite carbonation, and its kinetics, at pressures and temperatures relevant to a geological storage of CO₂ is a key preliminary step to the broader understanding of the various geochemical phenomena at stake in cement degradation due to CO₂-rich fluids.

Up to now, several studies have been published on portlandite carbonation with CO₂-enriched water or CO₂-rich fluid under atmospheric conditions or higher pressure and temperature conditions (Shih et al., 1999; Beruto and Botter, 2000; Montes-Hernandez et al., 2007). They stress a strong and fast reactivity of portlandite in contact with dissolved CO₂. They also evidence a link between the water content of the surrounding medium and the efficiency of the reaction.

Based on this observation, our objective was two-fold. Firstly, to evaluate the kinetic constants for reaction presented in Eq. (1): this

* Corresponding author. Current address: Institute for Energy Technology, Institueveien 18, NO-2027 Kjeller, Norway. Tel.: +47 63 80 63 54; fax: +47 63 81 53 53.
E-mail address: regnault@gmail.com (O. Regnault).

has never been done before to the best of our knowledge at temperatures and pressures relevant to CO₂ storage. Secondly, to understand the role of the fluid phase state: the phase state of the CO₂–H₂O mixture is controlled by the pressure, temperature and relative concentration of each component. Particularly, we wanted to assess the consequences on the reaction mechanisms of the lack of a water-rich liquid phase. Contrary to previous studies, the experiments were designed with a fluid phase majoritarily composed of CO₂, with little or no associated water.

Indeed, over the life-time of the storage, the borehole seals will be alternatively in contact with CO₂-saturated water under specific local conditions (pressure, temperature, salinity, ...) and with a supercritical CO₂ (scCO₂) phase, containing various amounts of water vapour. In particular, in the early stage of the storage history and in the vicinity of the injection wells, the water content can be expected ranging from the injected dry scCO₂ (where water has been entirely expelled) to a CO₂ vapour phase saturated with water.

This study aims at experimentally measuring the kinetic rate of portlandite carbonation in contact with CO₂-rich fluids and evaluate the impact of water content on this rate. Batch experiments at constant pressure (160 bar) were conducted for different temperatures (80, 120 and 200 °C) with different initial water content, from initially dry scCO₂, to CO₂-saturated water.

The reaction rates were measured by two independent techniques. Firstly, the reaction advancement was measured on several runs with increasing reaction times, by quantitative X-ray diffractometry measurements of the solid fraction. Secondly, an indirect, but continuous, measurement of the CO₂ consumption was performed via a pressure compensation press; a dedicated thermodynamic model has been developed to actually link volume changes of the press to the CO₂ consumption. Both approaches were assessed and compared to provide the initial reaction rate of portlandite with CO₂ as a function of temperature, and water content. Scanning electron microscopy (SEM) was also performed to give more insight into the reaction mechanisms.

2. Experimental method

2.1. Experimental device and procedures

The experimental device used in this work was a pressurized batch reactor (see schematic diagram of the set-up in Fig. 1).

The batch ran at a constant, fixed temperature. The pressure was maintained constant throughout each run using a thermal press allowing to adjust the total volume (reactor and CO₂ reservoir) according to any pressure evolution due to CO₂ consumption, H₂O vapour production (Eq. (1)), and potentially H₂O condensation and subsequent CO₂ dissolution in the liquid phase.

The carbonation reaction was done inside a cylindrical titanium cell to avoid oxidation of the batch reactor surface. Two sizes of reactors of identical diameter were used to control the initial mineral/gas volume ratio: 7.25 and 12.95 cm³. The portlandite was dried for 12 h at 45 °C, before insertion into the reacting cell: this soft dehydration procedure was chosen to remove as much water as possible, without risking altering the portlandite. The portlandite volume in the cell was finally a pancake with a 36 mm radius and a thickness of 1 to 2 mm deep, which allowed for a good solid/gas contact. The initial water content was adjusted when necessary by addition in the cell of a small, determined amount of liquid water before closing. The cell was then placed in the oven for 2 to 4 h until the temperature was stabilized. It has been verified with CO₂-free runs that the portlandite was not significantly altered during this heating period even in the presence of water.

The reaction started when the thermal press was connected to the reactor. Supercritical CO₂ then quickly invaded the cell, and the pressure rose to the desired value (characteristic time of equilibration

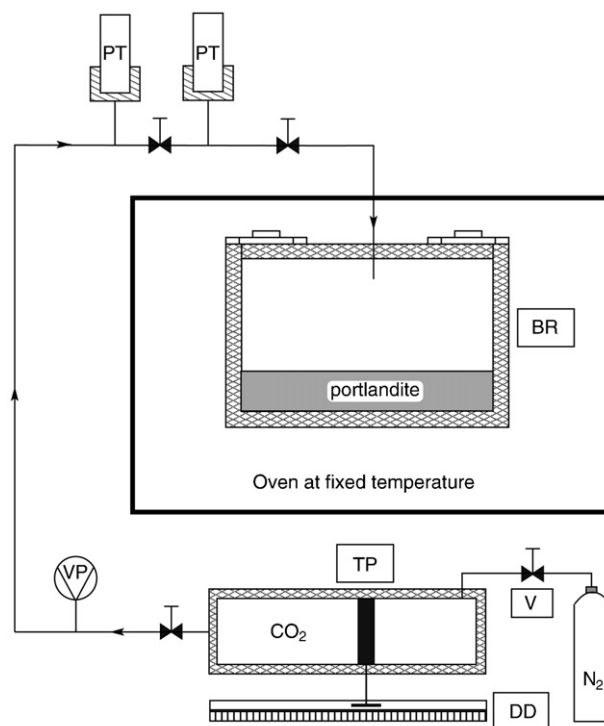


Fig. 1. Schematic representation of the equipment. BR: batch reactor, DD: displacement device, PT: pressure probe, TP: thermal press, V: valve, VP: vacuum pump.

was typically few seconds). The amount of CO₂ brought by the press to the reaction cell, first during the initial fill-in, then during the actual reaction stage, was continuously monitored by a simple device which measured the piston displacement.

At the end of the experiment, the reactor was instantly depressurized, disconnected from the experimental set-up and opened. It is assumed that the carbonation reaction stopped when the reacting cell was depressurized: indeed, the pressure dropped very quickly, at still high temperatures, so the remaining liquid water in the system was mostly vaporised and only very small amounts of dissolved CO₂ in this water might still contribute to further reactions. The solid fraction was carefully retrieved and dehydrated for 12 h at 45 °C. A part of the mineral product was set apart for morphological analysis by both a LEO 440 and a FEI Quanta 600-F scanning electron microscope (SEM) using secondary electron (SE) mode. The other part was characterized by powder X-ray diffraction (XRD) using a Phillips PW 3040/60 powder diffractometer with Cu K α radiation. All samples were scanned over a 14–42° 2 θ range using a step size of 0.008 with a 2 s step rate. A specific calibration procedure for the diffractometer was devised. Standards were obtained by mixture of determined quantities of the reacting portlandite on the one hand and “reacted” calcite on the other hand, in order to ensure comparable mineral products in terms of grain size and crystallinity. The “reacted” calcite was prepared by complete carbonation of portlandite in the reactor during a 48-hour run at 200 °C, in the presence of water. The quality of the standard preparation was checked by Rietveld modelling (Rietveld, 1969). Amounts of calcite and portlandite were estimated quantitatively from the standards XRD patterns by Rietveld full profile analyses using Fullprof software (Rodríguez-Carvajal, 1993). The very good agreement between quantitative results of the Rietveld analysis and the standard composition confirms the validity of our external calibration curves (Regnault, 2008). Advancement of the portlandite carbonation reaction was then estimated by evaluating the proportion of reacting portlandite and reacted calcite for each run, based on this calibration curve.

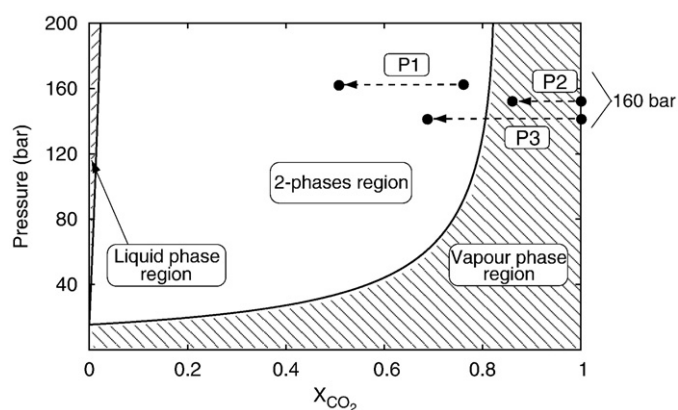


Fig. 2. Pressure- CO_2 molar fraction (X_{CO_2}) diagram for CO_2 - H_2O mixture at 200 °C. The solid dots represent the initial and final compositions of the reacting fluid for experiments P₁, P₂ and P₃. The dashed lines represent the reaction path during the carbonation. Attention: all 3 sets of experiments were run at 160 bar: the apparent pressure shift on the figure is for better clarity of the drawing only.

2.2. Experimental conditions

The carbonation experiments were carried out under conditions of pressure and temperature consistent with storage facilities (Bachu, 2000). The pressure was fixed at 160 bar for all the runs, and a temperature range of 80 to 200 °C was investigated.

The water content of the reacting fluid was a key parameter of our experiment. According to Eq. (1), the portlandite carbonation produces 1 mol of water for each mole of reacting CO_2 . The water content of the reacting fluid then increases throughout the carbonation experiment. Fig. 2 illustrates the consequences of this production of water in the mixture diagram of CO_2 - H_2O at 200 °C. The domains of phase are represented as functions of the CO_2 molar fraction (X_{CO_2}) and the pressure: a CO_2 -rich vapour region for high CO_2 contents/low pressures, a H_2O liquid region for high pressures/low CO_2 contents and finally a region of two-phase coexistence.

Accordingly, three sets of experiments P₁, P₂ and P₃ were devised to investigate the effect of the existence of liquid water in portlandite carbonation.

- (1) Experiment P₁ was conducted with an initial fluid containing a CO_2 vapour phase and liquid water; during this experiment carbonation occurred only in the two-phase region, in the presence of liquid water and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ vapour.
- (2) Experiment P₂ started in initially dry scCO_2 . As the reaction progressed, water vapour was produced; however, the initial

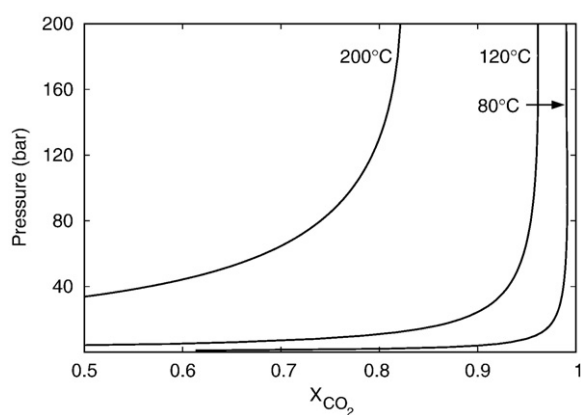


Fig. 3. Pressure- X_{CO_2} diagram for CO_2 - H_2O mixture at 80, 120 and 200 °C.

Table 1
Experimental conditions and initial reactants.

	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Reacting time (min)	Portlandite (g)	Water (mol)
P ₁₋₈₀	80	160	1–120	2.2	0.010
P ₁₋₁₂₀	120	160	1–60	2.2	0.010
P ₁₋₂₀₀	200	160	1–60	2.2	0.010
P ₂₋₁₂₀	120	160	1–30	0.5	–
P ₂₋₂₀₀	200	160	1–60	0.5	–
P ₃₋₈₀	80	160	1–120	2.2	–
P ₃₋₁₂₀	120	160	1–120	2.2	–
P ₃₋₂₀₀	200	160	1–120	2.2	–

solid/gas ratio was chosen so that the system stayed in the one-phase CO_2 -rich gas region.

- (3) Experiment P₃ started in initially dry scCO_2 , but the initial solid/gas ratio was such that the dew point was reached during the experiment, and the second part of the reaction took place in the two-phase liquid–gas region.

The initial and final compositions of the reacting fluid as the reaction path during the runs, are presented for each set of experiments at 200 °C in Fig. 2. The mixture diagrams as well as the composition evolution during experiment were computed with the Peng–Robinson equation (see Section 4).

For each series of experiment, several runs were performed with increasing reaction duration (1 min for the shortest, 120 min for the longest), and at different temperatures: 80, 120 and 200 °C. Only experiment P₂₋₈₀ at 80 °C could not be performed: at this temperature, the one-phase CO_2 vapour zone is very small, so that a H_2O liquid phase appears very soon in the reaction, even for very small amounts of portlandite. Fig. 3 shows the phase domains for the three

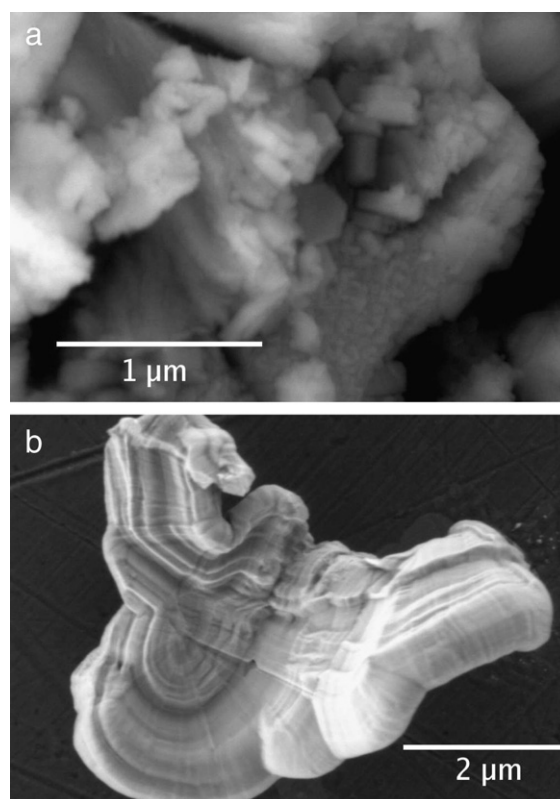


Fig. 4. SEM-SE images of portlandite before carbonation. a, the starting material is a very fine powder. Numerous tiny hexagonal tablets are visible. b, a few larger grains are also present.

Table 2
Critical properties of CO₂ and H₂O (Reid et al., 1988).

Compound	P_c (bar)	T_c (K)
CO ₂	73.83	304.21
H ₂ O	220.48	647.30

temperatures used in this study. The overall experimental conditions are listed in Table 1 for the 8 different batch experiments.

2.3. Materials

The experiments were carried out on crushed commercial portlandite provided by Merck with a certified chemical purity greater than 96%: the mineral material contained around 3% of calcite and 1% of other impurities. SEM images of portlandite before reaction are shown in Fig. 4: the initial portlandite was a fine powder, containing numerous hexagonal tablets mixed with more fibrous material, and a few larger well-crystallized grains. The specific surface area of portlandite was determined by nitrogen BET measurements: $14.3 \pm 0.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

The CO₂ was of high purity grade (99.995%), purchased from Messer. De-ionized water was used to adjust the initial water content.

2.4. Thermodynamic model of the reacting fluid volumetric properties

Our protocol involves two different approaches to measure the kinetics of portlandite carbonation: on the one hand punctual XRD measurements of the amount of reacted solid after increased reacting times, on the other hand continuous measurements of the CO₂ consumption using the displacement of the press piston.

However, the latter is only an indirect measurement of the reaction progress: it does not yield the amount of CO₂ consumed by the reaction, but the amount of CO₂ brought from the press to compensate for the pressure evolution in the cell. The displacement is thus a function of the variation of the molar density of the reacting fluid in the cell due to CO₂ consumption, H₂O production (Eq. (1)), and potential H₂O exsolution (Fig. 2).

In order to link piston displacement to CO₂ consumption and reaction progress, a numerical model was developed. For each reaction progress unit (or equivalently unit of CO₂ consumed), the model computes the evolution of the molar density of the reacting fluid, using an equation of state for CO₂–H₂O. It is thus possible to relate CO₂ consumption to the amount of injected CO₂ needed to compensate for the pressure drop.

The underlying hypotheses of the model are constant temperature and pressure, and phase equilibrium. Finally, it is assumed that the flow between the press and the reactor is only one-way: CO₂ from the press compensates the pressure drop in the reactor, so that water cannot back-diffuse into the press. This last hypothesis is justified: in the gas phase, the isomolal exchange of vapour CO₂ by vapour H₂O decreases the molar volume of the gas, while in the liquid phase the exsolution of vapour H₂O and the dissolution of CO₂ also decrease the molar volume.

The thermodynamic equilibrium is calculated by using the equality of the fugacities f_i of each component i in both the vapour (V) and liquid (L) phases:

$$f_i^L(P, T) = f_i^V(P, T) \quad (2)$$

where P and T are the pressure and the temperature of the system.

For a real fluid, the fugacity value is not equal to the partial pressure and has to be corrected according to the equation:

$$f_i(P, T) = \varphi_i x_i P \quad (3)$$

and where φ_i and x_i are the fugacity coefficient and the molar fraction of the i th component, respectively.

We chose the Peng–Robinson Equation of State (PR-EoS) to calculate the fugacity coefficients in both vapour and liquid phases (Peng and Robinson, 1976). Many CO₂–H₂O equilibrium modelling studies are based on the PR-EoS (Soreide and Whitson, 1992; Shyu et al., 1996; Valtz et al., 2004; Portier and Rochelle, 2004). Despite this model has some limitations for a precise modelling of CO₂–H₂O mixture phase equilibrium (Duan and Sun, 2003), these limitations are acceptable for our purpose and give accurate predictions of the CO₂–H₂O mixture molar volume evolution during the reaction (Fenghour et al., 1996).

The PR-EoS expression for a pure compound can be written as:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (4)$$

where v is the molar volume of the system, R the ideal gas constant, and parameters a and b are given for pure component by:

$$\begin{cases} b & = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \\ a(T) & = a_c \alpha(T) \\ \text{where } a_c & = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \end{cases} \quad (5)$$

The parameters a and b thus depend on the critical properties of each compound, i.e. the critical pressure (P_c) and critical temperature (T_c) for CO₂ and H₂O (Table 2).

The generalised alpha function proposed by Coquelet et al. (2004) was chosen for this study. This function provides an accurate representation of the vapour pressure of pure compounds.

For mixtures, the van der Waals one-fluid mixing rules are applied. This model gives the values of parameters a and b for the mixture according to the following equations:

$$\begin{cases} b & = \sum_i x_i b_i \\ a & = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \end{cases} \quad (6)$$

where $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$, k_{ij} is the cross interaction parameter and x_i , x_j the molar fractions of compound i and j . The parameter k_{ij} has been adjusted on relevant experimental data (Malinin, 1959;

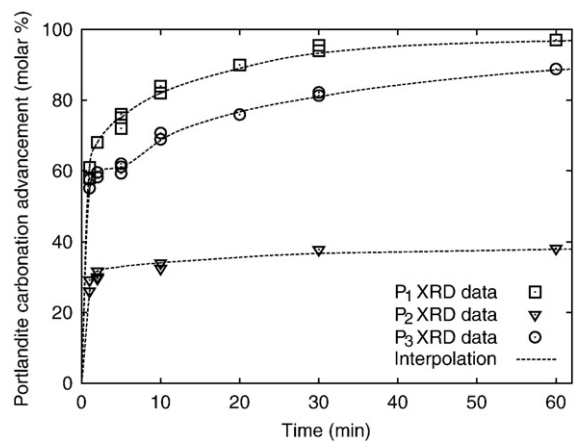


Fig. 5. XRD measurements of the advancement of the portlandite carbonation reaction for the experiments P₁₋₂₀₀, P₂₋₂₀₀ and P₃₋₂₀₀ performed in the present study at 200°C. Each point corresponds to a single run of portlandite carbonation. The measurement uncertainties are of the same order of magnitude as the actual symbol size. The dashed lines are simple interpolation of the XRD data points; they are provided to help following the solid composition evolution in each experiment.

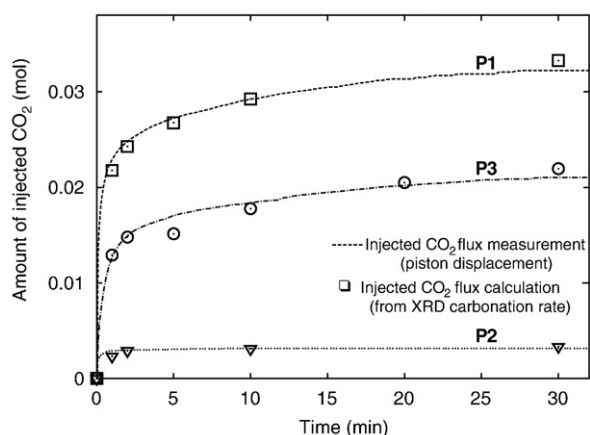


Fig. 6. Evolution of the amount of CO₂ injected from the thermal press into the reactor to compensate for pressure drops due to the reaction (monitoring of the compressor piston displacement). The plots are drawn for experiments P₁₋₂₀₀, P₂₋₂₀₀ and P₃₋₂₀₀ (dashed line) at 200 °C. For comparison sake, CO₂ consumption, converted from XRD punctual data using the thermodynamic model, is also reported (square, triangle and circle for P₁, P₂ and P₃ respectively).

Takenouchi and Kennedy, 1964; D'Souza et al., 1988): $k_{ij}=0.1$ at 200 °C, 0.17 at 120 °C, and 0.2 at 80 °C.

3. Results

Experiments at 80, 120, and 200 °C, were carried out following the same protocol. In this section, illustrations come mainly from experiments at 200 °C: P₁₋₂₀₀, P₂₋₂₀₀ and P₃₋₂₀₀. Indeed, the vapour phase domain is larger at this temperature, so that differences of behaviour with or without liquid water are amplified. The results at 80

and 120 °C are very similar, and will not be detailed in this paper (Regnault, 2008).

3.1. Comparison of the XRD and press piston displacement approaches

Fig. 5 shows the advancement of the reaction of carbonation at time between 0 and 60 min obtained by XRD for experiments P₁₋₂₀₀, P₂₋₂₀₀, and P₃₋₂₀₀ at 200 °C.

The reaction path displays a high reaction rate at the initial time, followed by large differences in the residual reaction rate and the overall carbonation rate according to the run conditions.

This observation is confirmed by Fig. 6, which presents the amount of CO₂ injected in the reactor from the thermal press (monitoring of the compressor piston displacement) to compensate for pressure/volume changes in the three carbonation experiments. The amount of CO₂ injected during experiment P₂ is lower: indeed, the water produced by the reaction remains in the vapour phase and efficiently contributes to maintain the pressure, contrary to experiment P₁ where the water is mainly incorporated into the liquid phase. Experiment P₃ is an intermediate case, where liquid water appears only during the first minute of reaction.

Fig. 6 also shows a comparison of the evolution of the reaction progress obtained by the piston displacement (lines) and alternatively by the XRD analyses of the solid fraction (estimated proportions of reacted calcite compared to unreacted portlandite). The points stand for a conversion of XRD measures into the equivalent CO₂ injection by the press piston displacement using our volumetric thermodynamic model. For all three experiments P₁–P₃, both independent approaches give very similar values, which validates our results.

3.1.1. Experiment P₁

During this experiment, the initial portlandite carbonation rate is very high (see Fig. 5 and Section 2), as expected in the presence of liquid water. Then, the rate decreases as the reaction progresses

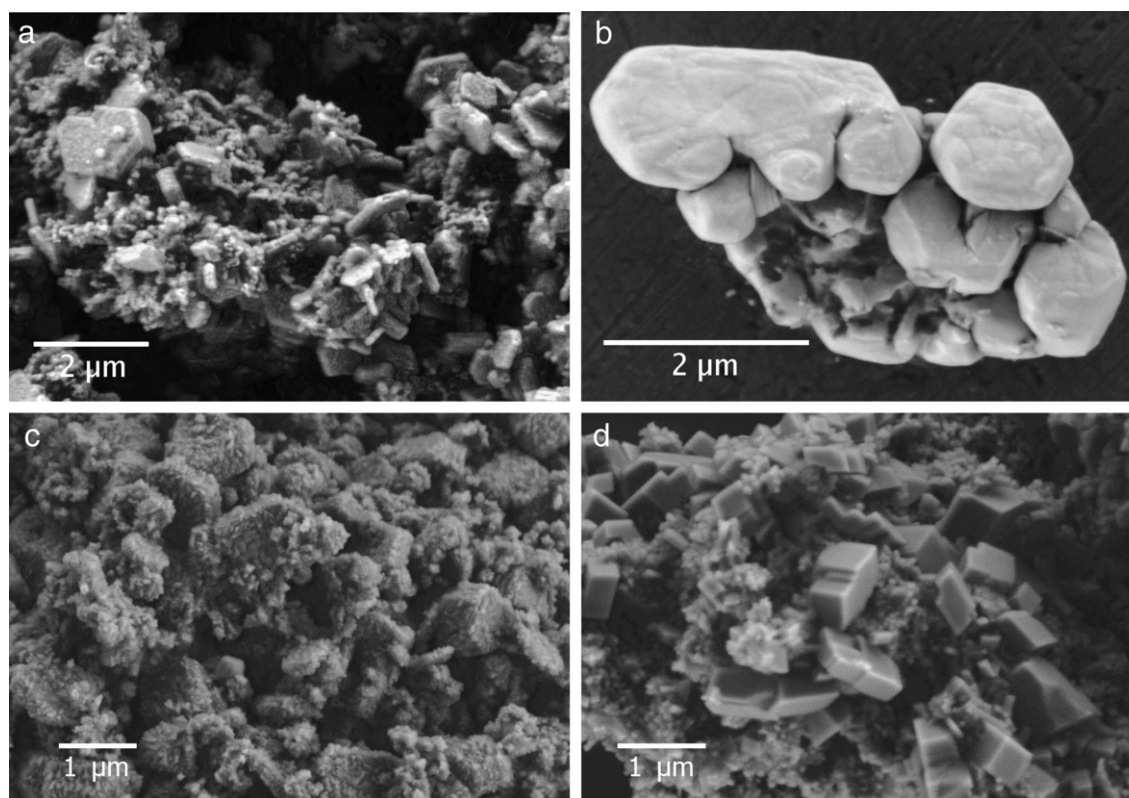


Fig. 7. SEM-SE images of reacted portlandite during experiment P₁₋₂₀₀ performed at 200 °C, after 1 min of reaction. a, the portlandite crystals display smoothed angles and dissolution patterns for the fine fraction, as well as for the larger grains (b). c, examples of well-crystallized calcite growth after 5 min and d, 30 min.

towards complete carbonation. This evolution can be readily explained by the decrease of the reactive surface area. In its early stages, the reaction is mostly supported by the high reactive surface area of the very fine fraction of the portlandite with a high associated reaction rate. Then, decreasing reactive surface area leads to a decreasing reaction rate up to the complete carbonation of the portlandite.

SEM pictures of reacted portlandite at 1 min of reaction (Fig. 7a, b) show that the part of fine and portlandite is almost thoroughly consumed while the rounded shape of the hexagonal tablets gives evidence of dissolution.

Calcite growth is associated with portlandite dissolution: pictures after 5 min and 30 min of reaction show the development of well-crystallized calcite (Fig. 7c, d).

3.1.2. Experiment P_2

Portlandite carbonation during experiment P_2 occurs only at the interface between the mineral and vapour phase. The initial reacting rate is also very high, but decreases rapidly to a complete stop when the carbonation reaches a plateau at 40% of reacted portlandite (Fig. 5).

SEM pictures of reacted portlandite (Fig. 8) show that the calcite precipitates as a coating around the grains: the portlandite is completely covered by a layer of calcite from the first minute of reaction.

Thus the calcite forms a passivation layer on the portlandite reactive surface and effectively greatly slows down portlandite carbonation. This observation agrees with results of previous studies as discussed in Section 1.

3.1.3. Experiment P_3

For experiment P_3 , portlandite carbonation starts in the vapour phase only. After a certain amount of conversion, depending on the volume of initial fluid, the amount of vapour water produced by portlandite carbonation (Eq. (1)) is sufficient to reach the dew-point, so that water starts exsolving, as explained in Fig. 2. Experiment P_3 thus gives an insight into the transition between the two types of reactivity described above: complete portlandite carbonation into well crystallized calcite in the presence of liquid water, versus partial carbonation and passivation of reactive surface by calcite in the vapour-only phase.

The carbonation rate measured by XRD for experiment P_3 (Fig. 5) shows a fast initial rate which decreases at 2 min and reaches a small plateau; the reaction then restarts at a higher rate up to an almost complete conversion of the portlandite (around 80%). This behaviour is not clearly visible on the piston displacement despite the fact that CO_2 consumption monitoring confirms generally the carbonation rates obtained with XRD (see Fig. 6). However, this technique seems not to be sensitive enough to record the short carbonation rate plateau. It is supposed that the inertia of the piston displacement prevents from recording small, fast changes in the pressure evolution.

Each distinct reaction phase was observed by using SEM. After the early stages of the reaction, the portlandite was almost completely covered by a homogeneous layer of calcite (Fig. 9a, b): this coating is suspected of causing the decrease in the reaction rate and the carbonation plateau as discussed for experiment P_2 .

Then, after 2 and 5 min of reaction, the calcite layer displays dissolution patterns (Fig. 9c, d) and evidence of re-crystallization (Fig. 9e). This phase occurs at a moment when liquid water starts exsolving: indeed, during experiment P_{3-200} , the dew-point is reached when 20% of portlandite has reacted.

With the redistribution of the calcite mineral, the access to the portlandite reactive surface is reopened. After 10 min of reaction, rod-shaped crystals of calcite begin to grow. At 120 min, the portlandite is almost completely carbonated. Two categories of final calcite can be differentiated (Fig. 9f): a 100 nm size class of rhombohedral crystal

clusters corresponding to the recrystallized initial coating and a 1 μm size class of the secondary rod-shape calcite.

3.2. Carbonation rates

The initial kinetic rate of portlandite carbonation r was computed for the eight sets of experiments from the reaction progress curve such as the ones presented in Fig. 5. It is defined using the slope at origin, as:

$$r = \frac{1}{S_0} \left. \frac{\delta m}{\delta t} \right|_0 \quad (7)$$

where $\delta m/\delta t$ represents the slope of calcite production in mol s^{-1} and S_0 refers to the initial specific reactive surface (i.e. the total initial specific surface area of the portlandite) obtained by BET. It is important to note that the rates r were calculated at the origin of the reaction progress curve only: indeed, this is the only point where the specific surface area of the portlandite is available (by BET). After the first moments of the reaction, the specific surface area changes. The understanding and simulation of the evolution of the reactive surface area has been attempted in (Regnault, 2008): this point is not developed in this paper, which focusses on initial carbonation rates. Table 3 gives the estimated initial kinetic rates for both methods, with and without a water-rich liquid phase: P_1 , P_2 and P_3 at 80, 120 and 200 °C.

The two sets of kinetic rates are presented, based on the curves obtained independently by our two techniques: each has its advantages and drawbacks. XRD analyses are very reproducible and give a direct evaluation of the initial carbonation rate. However, the reaction rate is very high even for the shortest run (1 min of reaction): the initial calcite production slope and the derived kinetic rate are therefore certainly underestimated. On the contrary, the piston

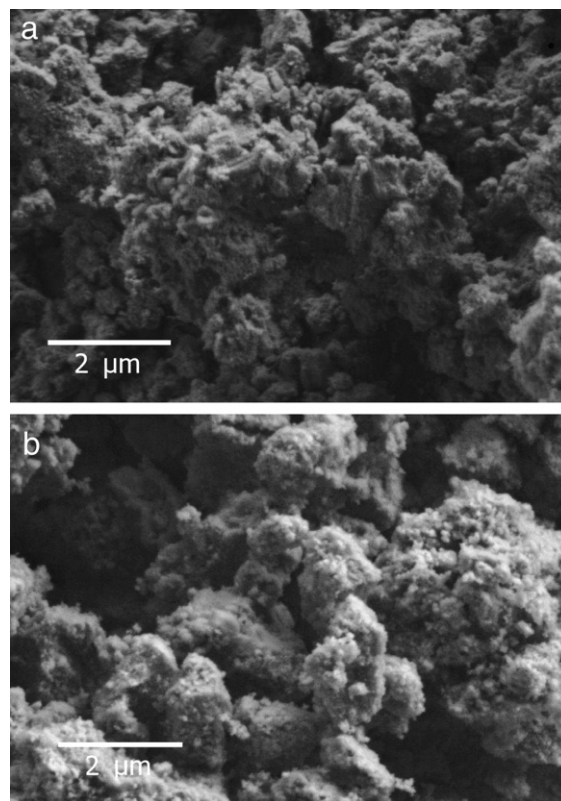


Fig. 8. SEM-SE images of reacted portlandite during experiment P_{2-200} after a, 2 and b, 30 min of reaction. Portlandite is completely covered by a layer of calcite even after the first minute of reaction.

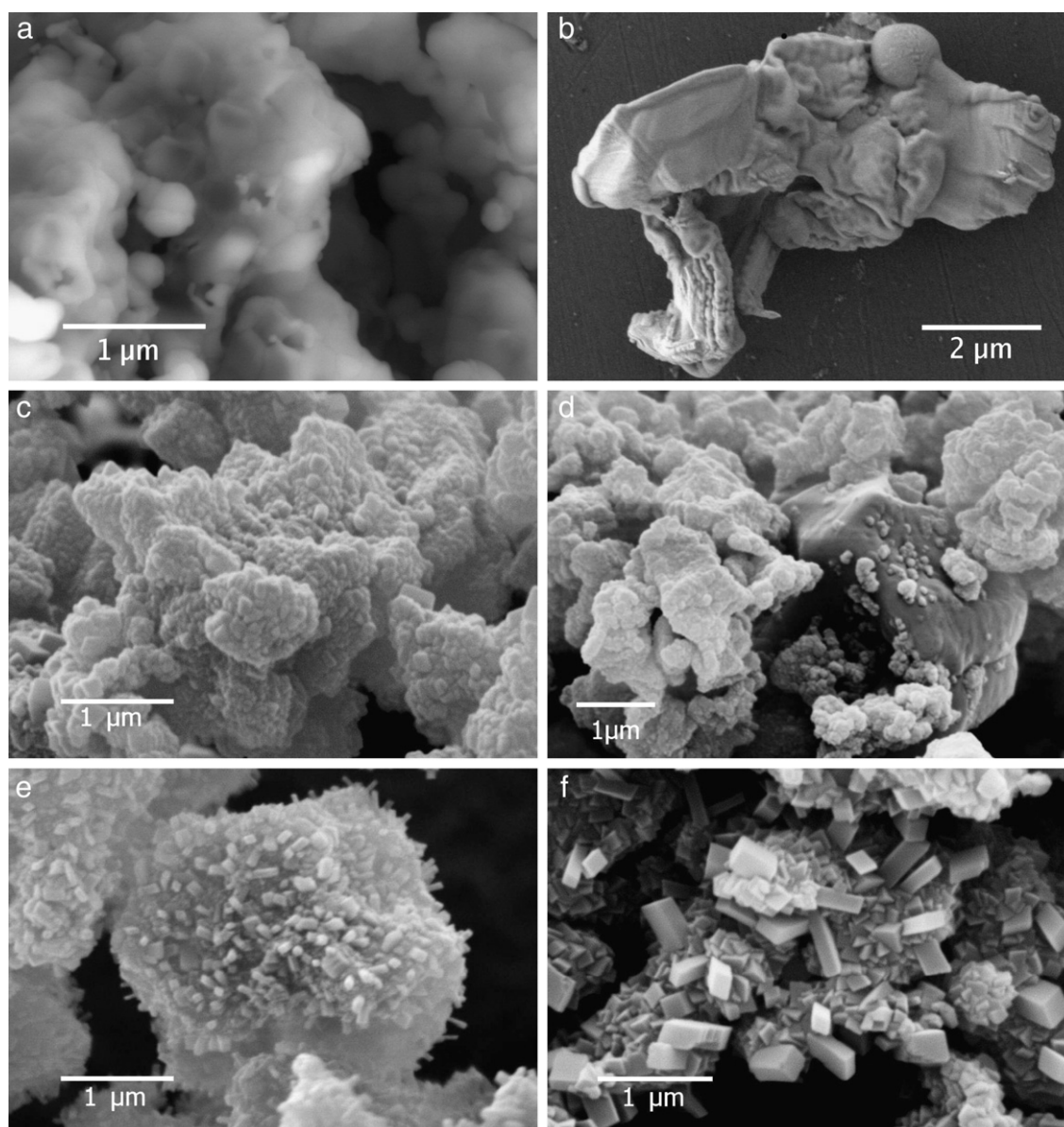


Fig. 9. SEM-SE pictures of reacted portlandite during experiment P₃₋₂₀₀. After 1 min of reaction, the fine fraction (a), as well as the larger grains (b) of portlandite are covered by a homogeneous layer of calcite, c, after 2 min and d, 5 min of reaction, the coating of calcite displays evidence of dissolution–recrystallization patterns. e, at 10 min, well crystallized rod-shaped calcite can be seen growing on the coating surface. f, after 120 min of reaction, the portlandite is completely carbonated into calcite: remains of the early calcite coating is clearly visible as well as the secondary growth of rod-shaped calcite.

displacement gives a more detailed record of the initial reaction rate: the initial calcite production slope is therefore more representative of a real derivative, so that the kinetic rate estimates should be more accurate. However, the derived kinetic rate is only indirect, since a thermodynamic model had to be used to calculate the reaction advancement from the raw data. Nevertheless, piston estimates of the advancement of the reaction fit very well with XRD estimates, which validate the thermodynamic model.

4. Discussion

4.1. Influence of the phase state of the reacting fluid

The experimental results presented in Section 1 show the influence of the state of phase of the reacting fluid (i.e. presence or absence of a water-rich liquid phase) on portlandite carbonation in a CO₂ rich fluid. Experiment P₂ illustrates clearly how the absence of

liquid water in the reactor leads to the formation of a coating of tiny, joined, calcite crystals, which passivates the reacting surface. A similar observation was made in experiment P₃, before water exsolution.

This behaviour can be linked to the non-polarity of the CO₂ molecule. Ions cannot easily be solvated and exported in a CO₂ solvent. Even if the fluid contains water vapour up to the equilibrium with a liquid water phase, the dielectric constant of the mixed CO₂–H₂O vapour is too small for it to be an efficient ionic solvent (Walther and Schott, 1988; Fein and Walther, 1989). In this condition, calcite precipitation can occur only on the portlandite surface and thus forms the coating.

Calcite layer formation has been proposed by several studies to explain the lower portlandite/calcite conversion rate observed in the presence of initially dry scCO₂ (Gu et al., 2006) or CO₂ vapour enriched with H₂O (Shih et al., 1999; Beruto and Botter, 2000). However, these studies were made at lower temperatures, so that even under dry initial conditions, a liquid phase appears rapidly. The authors note that the overall final amount of carbonation depends on the water content

Table 3

Summary of portlandite carbonation rates r , measured in this study at 160 bar, for different water contents (see Table 1) and different temperatures. S_0 stands for the initial specific surface area of the portlandite determined by BET (see Section 2.3). Caution should be used for the P_3 results: indeed, as commented in Section 2.2, the carbonation rate for P_3 does not correspond to strictly dry conditions, owing to the very fast exsolution of water, particularly at 80 and 120 °C.

Experiment	S_0 cm ⁻²	Temperature (°C)	r_1^a (mol cm ⁻² s ⁻² × 10 ⁻¹⁰)	r_2^b (mol cm ⁻² s ⁻¹ × 10 ⁻¹⁰)
P ₁₋₈₀	316,800	80	6.6	12.9
P ₁₋₁₂₀	316,800	120	7.7	13.2
P ₁₋₂₀₀	316,800	200	9.6	17.3
P ₂₋₁₂₀	71,500	120	3.2	6.2
P ₂₋₂₀₀	71,500	200	4.2	7.9
P ₃₋₈₀	316,800	80	6.5	12.5
P ₃₋₁₂₀	316,800	120	6.8	13.3
P ₃₋₂₀₀	316,800	200	9.0	14.4

^a Measured from mineral XRD analysis.

^b Calculated using the thermal press displacement record.

of the fluid (Shih et al., 1999), i.e. the thickness of the water layer on the solid surfaces. In our case, at 120 and 200 °C, the formation of a bulk liquid water layer cannot physically occur; nevertheless, our results indicate similar behaviour, i.e. a limited, but significant, reaction confined to the outer surface of the portlandite.

During experiment P₁, with a water-rich liquid phase throughout the run, portlandite carbonation was complete, and no evidence of a calcite coating was found. The calcite crystals are large, and separate, and do not form a protective layer on the portlandite surface. In this case, the portlandite is in contact with the aqueous liquid phase: indeed, it has been shown that under similar conditions, the water is the wetting fluid with respect to the vapour CO₂ phase (Chiquet et al., 2007). Therefore, the mineral dissolves in the aqueous phase, and calcite can re-precipitate freely using the dissolved, mobile calcium and carbonate ions. Other portlandite carbonation experiments conducted under similar conditions in the presence of a liquid water phase at equilibrium with vapour CO₂ allow similar observations: quick and complete carbonation of the portlandite (Gu et al., 2006; Montes-Hernandez et al., 2007).

Thus, it appears that the state of phase of the reacting fluid is more determining than the actual amount of water in the system: without liquid water, the calcium from the degradation of the portlandite cannot be exported: thus mineral reactions occur on the solid surfaces themselves, and lead to the formation of a passivating coating of fine calcite crystals.

4.2. Kinetic rates

As explained in Section 2, XRD gives lower estimates of the kinetic rates of portlandite carbonation compared to those calculated from the press piston displacement. The kinetic rates for experiment P₁ (initial CO₂ and liquid water) are twice those of experiment P₂ (initial “dry” CO₂). This factor of 2 is quite surprising: much smaller reaction rates were expected for dry CO₂ due to its poor solvent properties. This result seems therefore to indicate that the actual reaction mechanisms are similar, and that a liquid water ionic solvent is involved in both cases. This explanation would support the hypothesis that water produced by the carbonation reaction might form, very soon in the reaction progress, a thin layer on the surface of portlandite. Indeed, while the thermodynamic conditions do not allow for the formation of a bulk liquid water phase, mineral surface can modify locally the condensation energy and leads to the formation of thin layers of liquid water.

The evaluated kinetic rates for experiment P₃ are less easy to understand: the experiment starts in an initially anhydrous CO₂ so that the kinetic rates should be close to the values of experiment P₂;

on the contrary, they are more closely related to the values of experiment P₁, especially for the lower temperatures. This behaviour can be explained by the differences in initial portlandite and reactor volume (Table 1): indeed, contrary to P₂, P₃ reactions occur within a small volume of gas, and with a high initial content of portlandite. As a result, the water content in the reactor rises more rapidly, and water exsolution occurs sooner: 3 s at 4.6% carbonation for P₃₋₈₀ and 4 s at 6.6% carbonation for P₃₋₁₂₀). The “initial” kinetic rates thus incorporate an effect of water. This is less true for P₃₋₂₀₀, where the dew-point is higher (see Fig. 3): 12 s at 20% carbonation and a resulting kinetic rate intermediate between P₁₋₂₀₀ and P₂₋₂₀₀.

5. Conclusion

Experiments of portlandite carbonation, in the presence of supercritical CO₂ and presence or absence of a liquid water phase were conducted at $P=160$ bar and $T=80, 120,$ and 200 °C in order to determine the kinetic rate and the possible effect of the state of phase of the reacting fluid on the carbonation process.

The phenomenological description of portlandite carbonation, by scanning electron microscopy, showed differences in the precipitated calcite crystal habit, depending on the presence of liquid water. Vapour-only experiments show the formation of a thin, passivating layer of tiny calcite crystals, which likely greatly slows down the reaction. On the contrary, in the presence of water, precipitation of calcite occurs as large crystals, with complete carbonation.

Kinetic rates of portlandite carbonation were calculated, for the different conditions, based on two independent techniques: (1) direct (but discrete) measurements of the carbonation advancement by X-ray diffraction on several runs of increasing reaction time, and (2) continuous monitoring of the amount of CO₂ injected to compensate for the pressure decrease due to the reaction (via a thermodynamic model). The agreement is good between the two techniques.

Beyond the actual chemical observations, and the kinetic rates determined in this study, much work is still needed to achieve a realistic model of real cement degradation in a CO₂ storage context. The kinetic rates must be adapted (or supplemented) to account for the more complex mineral phases of a cement (such as calcium silicate hydrates and calcium sulfo-aluminates, for example). Furthermore, the impact of the hydrodynamic properties of a cement paste must be quantified because it can strongly modify our conclusions on the passivation effects: competition between (diffusive) transport and kinetics can lead to the formation of macroscopic passivation layers (e.g. calcite layers from 1 to 10 μm thick), as it has been shown by many authors, both in cold temperature environments (Badouix et al., 1998) and in CO₂ storage-related conditions (Jacquemet et al., 2006; Barlet-Gouédard et al., 2007).

Notations

P	total pressure (bar)
R	ideal gas constant (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	absolute temperature (K)
a	attractive term in PR-EoS (Pa m ⁶ mol ⁻²)
b	co-volume in PR-EoS (m ³ mol ⁻¹)
f	fugacity
x	molar fraction
φ	fugacity coefficient
ν	molar volume (m ³ mol ⁻¹)

Sub and superscripts

ξ_L	liquid phase
ξ_V	vapour phase
ξ_c	critical property
$\xi_{i,j}$	component i and j

Acknowledgements

The authors are grateful to *EDF Recherche et Développement* and the *Conseil Régional d'Île de France* for supporting this work. The apparatus was developed by the *Centre d'Énergétique et des Procédés* at the *École des Mines de Paris*. Finally, we would like to thank Médard Thiry and Christophe Coquelet for their helpful discussions.

References

- Bachu, S., 2000. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Convers. Manag.* 41, 953–970.
- Bachu, S., Adams, J.J., 2003. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Convers. Manag.* 44, 3151–3175.
- Badouy, F., Le Bescop, P., Lovera, P., Adenot, F., Bournazel, J.P., 1998. Carbonatation d'une pâte de CPA-CEM I au cours d'un essai de lixiviation à un pH de 8.5 et modélisation d'un cas simplifié de carbonatation. XVI^{èmes} Rencontres Univ. Génie Civil OE'98, Reims, France, 49(200)22356.
- Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O., 2007. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂-resistant cement. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 62, 3, 325–334.
- Beruto, D.T., Botter, R., 2000. Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid–gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 20, 497–503.
- Carrey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A., Guthrie Jr., G.D., 2007. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SAGROC Unit, West Texas, USA. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 1, 75–85.
- Chiquet, P., Daridon, J.-L., Broseta, D., Thibeau, S., 2007. CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. *Energy Convers. Manag.* 48, 736–744.
- Coquelet, C., Chapoy, A., Richon, D., 2004. Development of a new alpha function for the Peng–Robinson equation of state: comparative study of alpha function models for pure gases (natural gas component) and water–gas systems. *Int. J. Thermophys.* 25, 133–158.
- D'Souza, R., Patrick, J., Teja, A.S., 1988. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide–n-hexadecane and carbon dioxide–water systems. *Can. J. Chem. Eng.* 66, 319–323.
- Duan, Z., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 1 to 2000 bars. *Chem. Geol.* 193, 257–271.
- Duguid, A., 2006. The effect of carbonic acid on well cement. Ph.D Thesis. Faculty of Princeton University, USA, 311 pp.
- Fein, J.B., Walther, J.V., 1989. Portlandite solubilities in supercritical Ar–H₂O mixtures: implications for quantifying solvent effects. *Am. J. Sci.* 289, 975–993.
- Fenghour, A., Wakeham, W.A., Watson, J.T.R., 1996. Densities of (water + carbon dioxide) in the temperature range 415 K to 770 K and pressures up to 35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 28, 433–446.
- Gu, W., Bousfield, D.W., Tripp, C.P., 2006. Formation of calcium carbonate by direct contact of Ca(OH)₂ powders with supercritical CO₂. *J. Mater. Chem.* 16, 3312–3317.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2007. Climate change: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 996 pp.
- Jacquemet, N., Pironon, J., Lagneau, V., Fraboulet, B., Brossolet, P., 2006. Well materials ageing in H₂S–CO₂ environment at high pressure and high temperature – experiments and modelling. Proc. GHGT-8 Meeting, Trondheim.
- Krilov, Z., Loncaric, B., Miksa, Z., 2000. Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature sour gas downhole environment. *Soc. Petrol. Eng.* 58771 SPE.
- Malinin, S.D., 1959. The system water–carbon dioxide at high temperatures and pressures. *Geokhimiya* 3, 292–306.
- Montes-Hernandez, G., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L., Pironon, J., 2007. Calcite precipitation from CO₂–H₂O–Ca(OH)₂ slurry under high pressure of CO₂. *J. Cryst. Growth* 308, 228–236.
- Onan, D.D., 1984. Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. *Soc. Pet. Eng.* 12593 SPE.
- Peng, D., Robinson, D., 1976. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59–64.
- Portier, S., Rochelle, C., 2004. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. Application to Utsira Formation at Sleipner. *Chem. Geol.* 217, 187–199.
- Regnault, O., 2008. Étude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO₂ supercritique – Mesure de la cinétique de carbonatation de la portlandite, Ph.D Thesis. École des Mines de Paris, France, 150 pp.
- Regnault, O., Lagneau, V., Catalette, H., Schneider, H., 2005. Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO₂ reactivity. Implications for geological CO₂ sequestration. *C.R. Geosci.* 337, 1331–1339.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1988. *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth edition. McGraw-Hill book Company, New York. 768 pp.
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65–71.
- Rodríguez-Carvajal, J., 1993. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B* 192, 55–69.
- Shih, S.M., Ho, C.S., Song, Y.S., Lin, J.P., 1999. Kinetics of the reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ at low temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1316–1322.
- Shyu, G.-S., Hanif, N.S.M., Eubank, P.T., 1996. Carbon dioxide–water phase equilibria results from the Wong–Sandler combining rules. *Fluid Phase Equilib.* 130, 73–85.
- Soreide, I., Whitson, C., 1992. Peng–Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂, H₂S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilib.* 77, 217–240.
- Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. *Cem. Concr. Res.* 38, 1038–1048.
- Takenouchi, S., Kennedy, G.C., 1964. The binary system water–carbon dioxide at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 262, 1055–1074.
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement Chemistry*. Thomas Telford, London. 480 pp.
- Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., 2004. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilib.* 226, 333–344.
- Walther, J.V., Schott, J., 1988. The dielectric constant approach to speciation and ion pairing at high temperature and pressure. *Nature* 332, 635–638.
- Wigand, M., Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chem. Geol.* 265, 122–133 (this issue).

**B.5 Lagneau V., H. Beucher, J.-M. Schmitt, M. Bouzid
« A reactive transport genetic approach to the formation of uranium roll-front deposits », *Geofluids*,
*accepted***

Article soumis à *Géofluid*, accepté sous réserve de corrections

A reactive transport genetic approach to the formation of uranium roll-front deposits

Lagneau V^{1*}, Beucher H¹, Schmitt JM², Bouzid M^{1,2}

Proposed for submission in Geofluids

*vincent.lagneau@mines-paristech.fr

¹Centre de Géosciences, MINES ParisTech, 77305 Fontainebleau Cedex, France

²AREVA/Mining Business Group, 1 place Jean Millier, 92084 Paris La Défense Cedex

Abstract

Roll-front type uranium ore deposits are a class of epigenetic sandstone deposits. The forms of the ore-bodies are typically complex, depending on the facies distribution of the host aquifers and on the transport reactive mechanisms. The usual characterization methods rely on geostatistical tools, which reproduce at the best in a static way the observed relationships between the different sets described on the data. A mixed, dynamic approach is proposed, based on the simulation of the two-fold mechanisms that created the deposit. 1/ The construction of an aquifer whose characteristics correspond to a host aquifer: the hydrodynamic variability can be reproduced for instance with geostatistical simulations taking into account the sedimentological interpretations. These methods are used to create a representation of the facies variability, and the associated porosity and permeability. 2/ The simulation of the redox front, using reactive transport tools, within the velocity field resulting from the heterogeneous permeability field from step 1.

The approach has been tested using a simplified chemistry. 1D and 2D reactive transport simulations show the validity of this approach. Several characteristics of roll-front deposits are reproduced: epitaxial pyrite and uranium precipitation, a build-up in uranium concentration in a limited extension volume, which progresses through the aquifer. The form of the roll-front is complex, and dominated by the local direction of the velocity field.

Keywords: uranium deposit, sandstone-type, roll-front, reactive transport, genetic approach

1. Introduction

Roll-front type uranium deposits are a class of epigenetic sandstone-type uranium deposits. Their economic importance is increasing within the current or developing operations. The ore body is contained in permeable aquifers layers (sandstones or loosely consolidated sands), confined by argillaceous impermeable layers.

The ore genesis mechanisms are relatively well understood (*e.g.* Dalkamps, 1991 or Hobday & Galloway, 1999). They consist in two distinct phases. First, the sedimentary processes control the formation of the aquifer itself; they structure the hydrological conditions and impose reducing conditions (due *e.g.* to the incorporation of organic matter in the sediment). In a second distinct phase, circulations of oxidized fluids import dissolved uranium in the aquifer (the oxidized U(VI) has a high solubility) from a source term (primary mineralization zone, *e.g.* granitic rock). At the interface between the oxidized recharge fluids and the reducing aquifer, the modifications of the redox conditions can reduce the uranium under its very low solubility U(IV) valence; as a consequence, uranium precipitates and forms the secondary deposit (IAEA, 1985). The redox conditions change along a limited extension zone in a characteristic form, hence the term “roll-front” (Figure 1).

Figure 1 approx. here

The genetic processes are responsible for the frequently complex shape of these deposits. Several parameters control the sinuous progression of the fronts: local direction and velocity of the paleo-flow

in the aquifer, heterogeneous accumulation of the organic matter (and more generally of the total reducing capacity) within the aquifer. Local heterogeneities can lead to very complex forms, in the horizontal plane as well as on vertical cross-sections of the roll (IAEA, 2001), as shown in Figure 2.

Figure 2 approx. here

A correct representation of the complexity of these deposits is an important key for the reserve evaluation and exploitation planning. The methods are usually based on geostatistical analysis. Research is still active to improve these methods. Mikake et al (2000) compare several methods based on kriging, multi-kernel modulation and self-affine fractal simulation. Fontaine and Beucher (2006), Langlais *et al.* (2007, 2008) perform facies and mineralized zone geostatistical simulations of the deposit based on pluri-Gaussian (or truncated pluri-Gaussian). These methods based on statistical analyses reproduce at best the heterogeneities analyzed on the dataset. However they are not impressive to reproduce precise shapes. To obtain particular shapes, such as meandering channelized systems, a genetic simulation would be required, for instance the formalism based on transport equation developed by the FLUMY consortium (Cojan *et al* 2005, Lopez *et al* 2008).

We propose another (partly) genetic method to generate the structure of roll front deposits. The idea is to simulate the processes at stake during the ore genesis, using reactive transport modeling. Two successive processes occur. In a first time, a reduced aquifer is built following the sedimentary conditions that control the deposition, with the subsequent heterogeneity (facies, permeability, porosity). The methods cited above are suited to reproduce this step. In a second time, possibly a long time after the aquifer deposition, oxidized fluid circulations within the aquifer create several redox fronts allowing for the localized build-up in uranium concentration. The front progression and the final distribution of mineral concentrations are thus controlled by the fluid flow in a heterogeneous medium, by the local reactions and reaction rates. The reaction rates depend on the local flow-rate, the associated reactant import by the solution, and on the local fluctuation of the concentrations and surface areas of the reactive minerals.

The data needed to develop this flow sheet are easier to obtain than for the direct reconstruction of the ore body. Indeed, the information on the facies can be obtained on a large area of the aquifer: anywhere in the reduced aquifer downstream the roll-front, not specifically around the ore body. The information needed for the reactive transport part of the study is mainly available from the literature: thermodynamic and kinetic data.

This study has two main objectives. The first one is to quantitatively test the roll-front formation hypotheses: notably the time necessary to build the mineralized zone will be closely monitored. The second goal is to try and demonstrate that a reactive transport genetic simulation method, based on a limited number of hydrodynamic and geochemical parameters, can effectively reproduce the characteristics of an ore body. For this demonstration, a simplified description of the system was chosen: simplified geochemical system (limited number of reactive minerals), and an arbitrary but realistic facies distribution obtained by a geostatistical simulation. The evolution of the system was firstly analyzed in 1D simulations, then on 2D horizontal simulated sections of the aquifer.

2. Representation of the system

The calculations were performed with the geochemical speciation code CHESS and the reactive transport code HYTEC (van der Lee *et al.*, 2003). The chemical reactions are considered at equilibrium, unless a kinetic control is explicitly specified. The thermodynamic database used in the simulations is EQ3/6 (Wolery, 1992; version 8.6), where the list of potential minerals was reduced to the minerals identified for the study only.

2.1. Geochemical considerations

Uranium in the environment assumes two main redox states: the reduced valence IV has an extremely low solubility, while the oxidized valence VI has a higher solubility (around $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in natural water, depending on pH and ligands concentration). The formation and roll-front migration scenario

states that some oxidized recharge water leaches the reduced zone of the aquifer. This creates a progressing redox front. The mobile U(VI) from the oxidized water is reduced to U(IV) and precipitates at the redox front. The front progression then allows for the gradual increase in time of the uranium within the front.

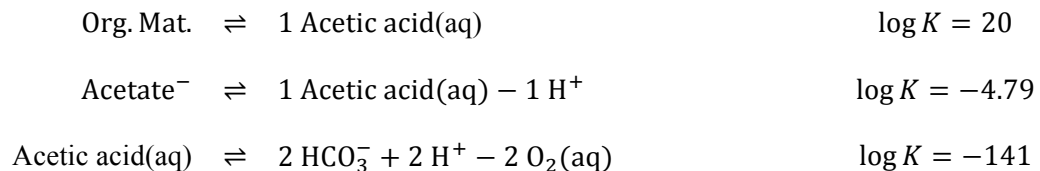
The main redox systems involved in the process are given in Table 1, including of course U(VI) and U(IV). The reducing conditions in the aquifer are characteristic of the presence of organic matter and pyrite. The complex organic matter family is represented by a single end member: a fix source of acetic acid. More elaborated simulations can improve this point, with a more detailed description of the organic matter, including the possible role of bacteria (as evidenced by Min et al 2005, on North-West China roll-front deposits). The system contains some oxidized species: Fe(III) and sulfate. Dissolved oxygen was discarded as its limited solubility and very low concentration in confined aquifers would not allow for significant reactions.

The redox couples in Table 1 are sorted according to their standard potential. Fe(III) is the highest potential oxidizer in the system, followed by U(VI). The organic matter is the lowest potential reducer, followed by sulfide. It can be observed that the two couples U(VI)/U(IV) and S(VI)/S(-II) have very close standard potentials. The precise order of these couples could then be modified according to the local pH, or more generally local geochemical conditions.

Table 1 approx. here

2.2. Simplified geochemical model of the reduced aquifer

The initial aquifer represents an organic matter-rich sandstone aquifer. The mineral assemblage chosen contains quartz (mostly unreactive), organic matter and pyrite. Some uraninite (reduced U(IV) oxide) was added at very low concentration. Finally, a low dolomite concentration was imposed. The organic matter is simulated by a hypothetical mineral, whose dissolution releases acetic acid (CH₃COOH) according to the equations:



The resulting equilibrium is detailed Table 2: mineral assemblage and chemical composition of the water at equilibrium.

Table 2 approx. here

2.3 Simplified geochemical model of the oxidizing recharge

The conditions of the oxidative recharge water were imposed by equilibrium with dolomite and a prescribed fugacity of CO₂, thus indirectly constraining the pH. The dissolved uranium concentration was fixed to 10⁻⁶ mol.L⁻¹. The oxidizing potential is set by dissolved Fe³⁺ at concentration 10⁻⁶ mol.L⁻¹. This concentration is abnormally high, and the solution is super saturated with respect to iron oxo-hydroxides (hematite, goethite...); the HFO should impose Fe³⁺ concentrations closer to 10⁻¹² mol.L⁻¹ at near neutral pH. However, this high concentration was chosen to allow for faster front velocities. This point will be discussed at the end of the paper.

2.4. Geostatistical facies model of the reduced aquifer

One of the basis hypotheses of our work is that the complexity of the front shape is a direct consequence of the complex flow paths in the aquifer. These, in turn, are controlled by the spatial heterogeneity of the hydraulic parameters, permeability and porosity. Mineralogical composition heterogeneities are also possible (e.g. local accumulation of organic matter), but they were excluded from the scope of this study.

The variability of the aquifer hydraulic properties was represented by a geostatistical simulation of the facies, The simulation was performed on a 3D 100×100×50 m regular grid using the plurigaussian approach. The underlying Gaussian function is characterized by a cubic variogram model whose ranges are equal to 80, 100 and 70 m respectively along the X, Y and Z directions. The Gaussian values are then truncated to obtain three lithofacies fine, medium and coarse sands (Table 3). A fourth facies, supposedly impermeable, defines the top and bottom of the aquifer; it was considered inactive in our simulations. Homogeneous porosities and permeabilities are then attributed to each facies.

The following 2D reactive transport simulations were performed on a unique geostatistical realization, but applied to several horizontal sections of this 3D realization (Figure 3).

Table 3 approx. here

Figure 3 approx. here

3. 1D reactive transport

3.1. Thermodynamic equilibrium

1D reactive transport simulations, under the local equilibrium assumption, were first developed: this step is capital to gain a correct understanding of the reaction paths involved at the successive fronts. The simulation results (Figure 4 at 50 ka) show a sequence of redox fronts (Eh). Each front is associated with the reaction of the local buffer minerals and the modification of the local mineral assemblage. Notably, these fronts allow for the formation of a peak in uraninite, which starts progressing through the aquifer.

Figure 4 approx. here

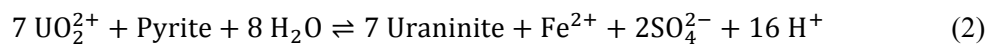
The detailed description of the involved reactions follows. A short while after the initial time, the fronts are separated and form a sequence (Figure 4): downstream the oxidizing recharge on the left, a demineralized zone (quartz and dolomite remaining only), followed by a uraninite-rich zone, then a peak in pyrite and finally the unreacted reduced aquifer with co-existing pyrite and organic matter.

The processes are as follow. When the oxidized water, containing UO_2^{2+} and Fe^{3+} , reaches the uraninite front, the uraninite is re-dissolved due to the oxidation by Fe^{3+} :



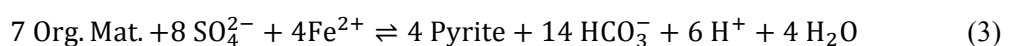
This reaction is responsible for the creation of an economic uranium deposit: the re-dissolution of uraninite contains the front within a limited (moving) extension, and prevents the dilution of the front.

Following this front, the Eh drops, the solution is depleted in Fe^{3+} and enriched in UO_2^{2+} . When the solution reaches the following uraninite/pyrite front, the uranyl ions oxidize the pyrite sulfide:



This reaction is responsible for the capture of the uranyl ions at the front. The reaction is nearly total due to the very low solubility of the reduced U(IV).

Following this front, the solution is depleted in dissolved uranium, enriched in Fe(II) and sulfate. At the following front, the organic matter is oxidized by the sulfate, the sulfate is reduced into sulfide and combines with the Fe(II) to form a transient pyrite peak:



3.2. Kinetic control

After the reaction paths identification, the same 1D scenario was run taking into account the kinetic constraints for the slower reacting minerals (Table 4). Quartz is essentially non-reactive owing to very slow kinetics and is not considered for the reactions. On the other hand, dolomite reaction is fast with regards to the expected time scale of the front progression over tens of thousands of years: dolomite is

maintained at thermodynamic equilibrium. A kinetic control was imposed following the data by Ague and Brimhall (1989) et Xu *et al* (2005) for pyrite and Salas *et al* (2000) for uraninite.

Table 4 approx. here

The simulation results show a succession of redox fronts (see Eh, Figure 5), which correspond to a succession of mineral buffers. Compared to the thermodynamic equilibrium simulations above, the buffers are less efficient, the fronts are smoother, and the interfaces partially overlap: this is particularly evident for the pyrite and uraninite accumulation zones.

Figure 5 approx. here

3.3. Sensitivity analysis on the 1D simulations

The choice of the actual species representative of the organic matter has little influence on the simulation results: whatever the organic molecule chosen, the reduction potential is always high enough for the complete reduction of the sulfate and the associated pyrite precipitation.

The sulfate content of the oxidizing recharge is then an important factor in the simulation. The redox potential of the sulfate/sulfide is too low to have an impact on uraninite or pyrite dissolution, but it is key for the organic matter dissolution. Indeed, in this simulation, the sulfate/sulfide reaction is considered at equilibrium, the sulfate is totally reacted at the front, so that the velocity of the organic matter dissolution front is directly proportional to the sulfate content of the incoming solution. An excess in sulfate thus increases strongly the velocity of the front, and in the end disconnects it from the uranium fronts, which does not conform to the field observation. However, the sulfate/sulfide reaction is notoriously out of equilibrium, and mostly dependent on microbial activity: taking this kinetics into account could limit the relation between sulfate concentration in the recharge aquifer and velocity of the organic matter dissolution front.

The Fe(III) concentration in the oxidizing solution has a capital effect on the fronts velocities. Indeed, the Fe(III) controls all the reaction rates in the system: directly for the uraninite dissolution front, indirectly via the uranyl and sulfate ions released for the following fronts. The fronts velocities are thus directly proportional to the Fe(III) concentration in the recharge aquifer.

The analysis of the relative kinetic rates of uraninite and pyrite is interesting. It shows that uraninite kinetics is not a limiting factor in the system: the redox state of the solutions is controlled mainly by the pyrite. On the contrary, a decrease in the pyrite reaction rate heavily modifies the front's shape with the following effects: very small pyrite precipitation at the pyrite/organic matter front, spreading of the pyrite dissolution front, decrease in the height of the uraninite peak (Figure 6).

Figure 6 approx. here

Similarly, the pyrite kinetics becomes strongly limiting for increased aquifer flow rates. In this case, the fronts velocities increase (due to enhanced income of reactant), the pyrite dissolution front is larger, so that the uraninite is better protected from the Fe(III). As a result, the uraninite front is larger, with however a smaller peak in concentration.

4. 2D reactive transport application

Based on this 1D geochemical model, a 2D heterogeneous simulation was developed to investigate whether the coupling between geochemical processes and hydrodynamic heterogeneities could alter the front progression and to generate front shapes typical of roll-front deposits. The geostatistical simulation described in part 2 was used; boundary conditions of prescribed head were set at the inlet (left in the simulations) and at the outlet, with a mean hydraulic gradient of 10^{-3} m/m.

Figure 7 approx. here

The simulation results show geochemical behavior similar to the 1D simulations. The same successive fronts can be found: organic matter dissolution and pyrite precipitation, followed by the pyrite/uraninite front and the final dissolution of the previously formed uraninite. A partial overlap of the pyrite and uraninite zones is also observed like in the 1D simulation. The conjunction of these

phenomena allow for the creation of a concentrated uranium front: the front width remains small throughout the simulation, so that the peak concentration in uranium increases, essentially due to the dissolved uranium brought by the aquifer recharge (and to a much smaller extent to the re-concentration of the primary low grade disseminated uraninite).

However, the spatial variation of the permeability in the 2D simulation creates preferential pathways, which locally accelerate the front progression (Figure 7). When a flowpath fans out at the end of a high permeability channel (for instance simulation $z = 5$ m around $x = 35$ m and $y = 90$ m), the uraninite front spreads following the new direction of the streamlines. This can create loops, whose direction does not necessarily follow the general direction of the flow in the aquifer (Figure 8). Such contorted loops, out of the axis of the general direction of the roll-front, are frequent in roll-front type deposits.

Figure 8 approx. here

Moreover, the differential velocity of the uraninite front can create gaps, as illustrated in the $z = 35$ m simulation around $x = 30$ m and $y = 30$ m (Figure 9). These gaps are also frequently found on a large scale in uranium roll-front deposits. They present shear-like patterns, where two sections of the roll-front, each perpendicular to the mean paleo-flow direction, get disconnected.

Figure 9 approx. here

5. Discussion

The 1D kinetic simulation results outline and quantify the processes at stake for the formation of roll-front type uranium deposits. The oxidizing water from upstream aquifer creates a moving redox front in the initially reduced environment. Uraninite precipitation is controlled by the oxidative dissolution front of pyrite. The secondary uraninite is eventually dissolved, due to the oxidation by the Fe^{3+} from the recharge aquifer. A moving transient precipitation zone (or “ghost zone” for Lichtner and Balachov, 1993) is thus created, which allows for the nearly total capture of the dissolved uranium brought by the recharge, and its subsequent accumulation. Economic concentrations of uranium can be reached because the coupled uranium precipitation and dissolution processes maintain a narrow ghost zone, which prevents the spreading of the uraninite front.

The simulations reproduce correctly some key features observed in roll-front type deposits. Particularly, evidence of epigenetic replacement of organic matter by pyrite is found in the reduced end of roll-fronts (Schmitt et al., 2011), which is concordant with the pyrite/organic matter reaction front in the simulation. Also, the replacement of pyrite by uraninite has been evidenced on core sample, which is also predicted by the simulations.

The robustness of the model is rather good: the succession of fronts is a direct consequence of the thermodynamic stability of the minerals involved, which is tabulated in all the main international geochemical thermodynamic databases. The sharpness of each front derives from our hypotheses on the kinetic constants and the associated reactive surface areas. These data are less general, even if the simulations are based on literature data. Indeed, kinetic constants should be handled with care and always in relation with the actual site specification: reactive surface areas (dependent on the local mineral grain size and crystallinity), possible presence of local catalyts or inhibitors including bacteria.

The weak point in the simulation is the high Fe^{3+} concentration in the oxidized aquifer. Such high value was necessary to allow for a reasonable velocity of the fronts. However, such concentrations are unrealistic: they would be cut down by iron oxi-hydroxide precipitation. It appears thus that Fe(III) influx from the oxidized aquifer can not be the only source of oxidation to explain the roll-front formation. Our simulations show that dissolved iron from the aquifer is not a plausible candidate. Neither is dissolved oxygen, which concentrations remain very low even in oxidized conditions. Other dissolved ions from the recharge aquifer are also doubtful: they would have to be of high redox potential and high concentration ions. An alternative oxidizer source could be a contribution of oxidized, or partly oxidized, minerals within the reduced formation: e.g. residual iron oxi-hydroxide,

or Fe(III) bearing clays. Their presence still needs to be demonstrated. This point will be studied in detail in future work.

Unsurprisingly, the 2D simulations display the same reaction paths as the 1D simulations. Moreover, they highlight the role of facies heterogeneities in the formation and differential development of the roll-front. The effect of the local flow path is particularly evidenced: the local acceleration of the fronts, its divergence from the mean front direction, were simulated, reproducing field observations of the roll-front more striking features.

Our 2D applications on a fictitious aquifer are promising. They demonstrate that applications on real sites can be reasonably contemplated (although full 3D regional applications are probably still out of reach due to the computational effort required). A real site application would require a correct constraint on the facies distribution before the roll-front flushes the aquifer. Also, a correct description of the oxidizing fluid is needed. The composition can be obtained, at least in a first approach, from present aquifer composition. However, the validity of present data for representing the paleo fluid has to be evaluated: the aquifer composition, flow rate, even recharge area may have evolved during the hydrogeological history of the site.

Several problems were disregarded for this feasibility study. A more elaborate geochemical model is required, particularly to better reproduce the oxidizing sources in the system. Also, real site applications should help calibrating the kinetics. Finally, the current simulations focused on permeability and porosity heterogeneities. The effect of compositional heterogeneities should be investigated: they concern spatial variation of the mineral concentrations, and possibly local variation of the mineral assemblage. The distribution of mineral concentration can be evaluated by the analysis of core samples in the reduced aquifer, downstream the roll-front. They can be parameterized either uniformly on each facies or by a distribution of concentration over the aquifer or even regionalized using simulations.

The use of such reactive transport simulations can help better understand and quantify the mechanisms at stake during the formation of a roll-front type deposit. On the long term, the analysis of the detailed geometry of the front, coupled with appropriate field indicators, could be used to enhance the initial characterization of the deposit and improve mining techniques. Finally, over the continuous improvement of the geochemical description of the roll-front, minor or trace elements could be included in the simulation; possibly opening the way to their valorization in mining operations.

References

Cojan I, Fouché O, Lopez S, Rivoirard J (2005) Process-based reservoir modeling in the example of meandering channel. In: O. Leuangthong and C.V. Deutch (eds.), *Geostatistics Banff 2004*, Dordrecht, Springer, 611-619.

Dahlkamp FJ (1991) *Uranium ore deposits*. Springer, Berlin Heidelberg New York.

Fontaine L, Beucher H (2006) Simulation of the Muyumkum uranium roll front deposit by using truncated plurigaussian method. 6th International Mining Geology Conference, "Rising the challenge", Darwin, Australia.

IAEA (1985) *Geologic environment of sandstone-type uranium deposits*. IAEA-tecdoc-328. International Atomic Energy Agency, Vienna, 408p.

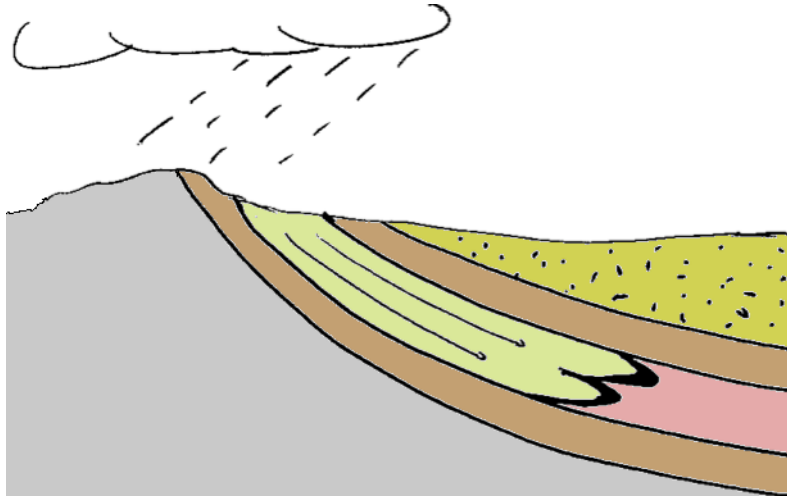
IAEA (2001) *Manual of acid in situ leach of uranium mining technology*. IAEA-tecdoc-1239. International Atomic Energy Agency, Vienna, 283p.

Hobday DK, Galloway WE (1999) "Groundwater processes and sedimentary uranium deposits", *Hydrology journal*, 7, 127-138.

Langlais V, Ourir A, Goblet P, Beucher H (2007) A 3d methodology for ISR modeling and uncertainty quantification from geology to recovery process. 33rd international symposium on Application of Computers and Operations Research in the Mineral industry, Santiago, Chile

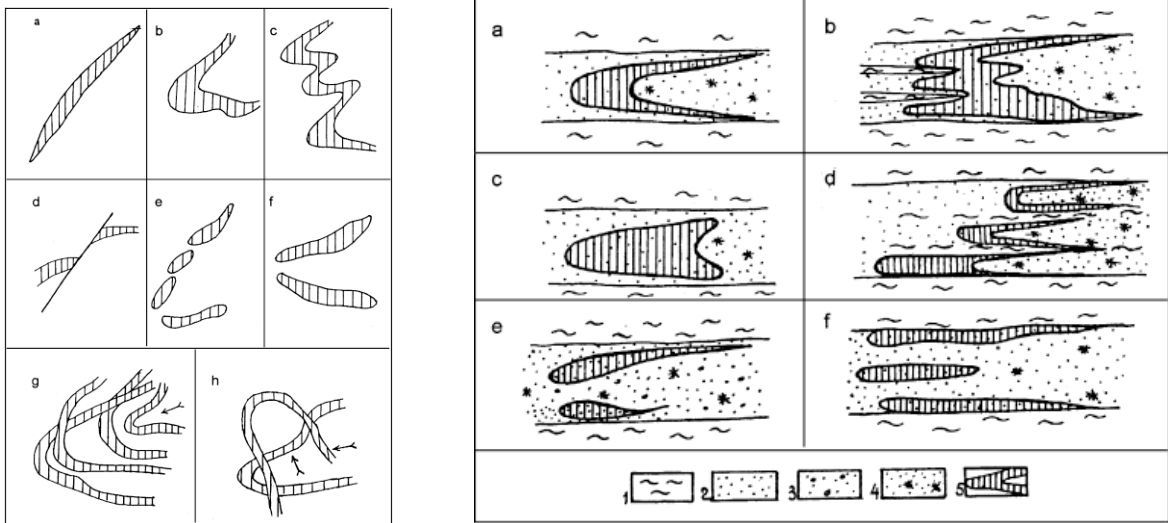
- Langlais V, Beucher H, Renard D (2008) In the shade of the truncated Gaussian simulation. 8th International Geostatistics Congress, GEOSTATS 2008 Santiago, Chile, **2**, 799-808.
- Lichtner PC, Balashov VN (1993) Metasomatic zoning: Appearance of ghost zones in the limit of pure advective mass transport, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 369-387.
- Lopez S, Cojan I, Rivoirard J, Galli A (2008) Process-based stochastic modeling: meandering channelized reservoirs. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.* **40**, 139-144.
- Mikake S, Yoshida H, Koide K, Yanagizawa K, Ogata N, Maekawa K (2000) "Methodology development for modeling heterogeneous conductivity fields for a sandstone type uranium deposit, central Japan", *Engineering Geology*, **56**, 185-195.
- Min M, Xu H, Chena J, Fayek M (2005) "Evidence of uranium biomineralization in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, northwestern China", *Ore Geology Reviews*, **26**, 198-206.
- Schmitt J.-M., Brouand M., Bouzid M., Langlais V., Hocquet S. (2011) - Zonalité minéralogique, géochimique et hydrochimique d'un roll-front au Kazakhstan : données récentes et état des interprétations. *Géologie et Chimie de l'Uranium*, Réunion de la Société Géologique de France, Orsay, 29-30 novembre 2011.
- Van der Lee J, De Windt L, Lagneau V, Goblet P (2003) Module-oriented modeling of reactive transport with Hytec. *Computers & Geosciences* **29**, 265-275.
- Wolery T (1992) EQ3/6: A software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide. Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory (USA).

List of figures



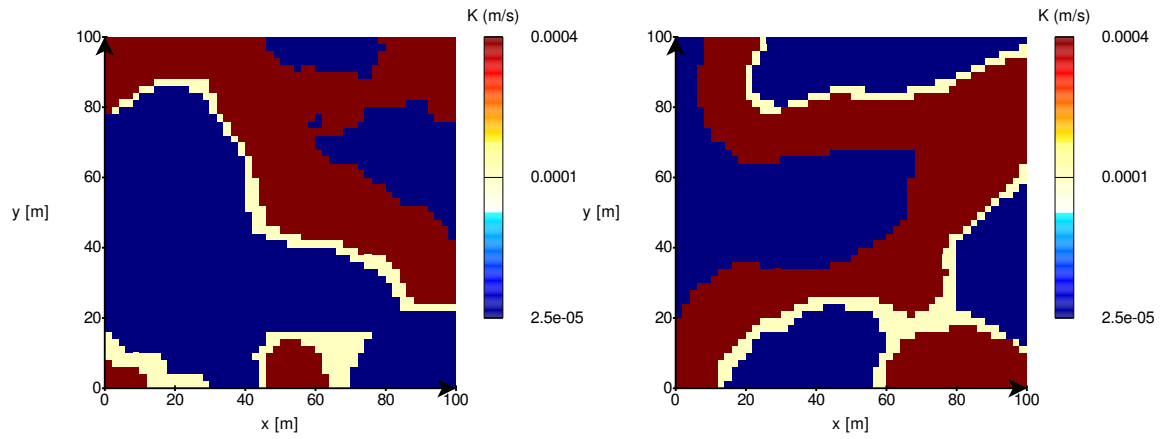
Sch_roll.tiff

Figure 1: schematic representation of the formation of a roll-front type ore deposit (following Hobday&Galloway, 1998). A redox front progresses through an initially reduced aquifer, due to the oxidized recharge. Elements with low solubility in reducing environment (like uranium) accumulate at the reaction front, forming an ore body.



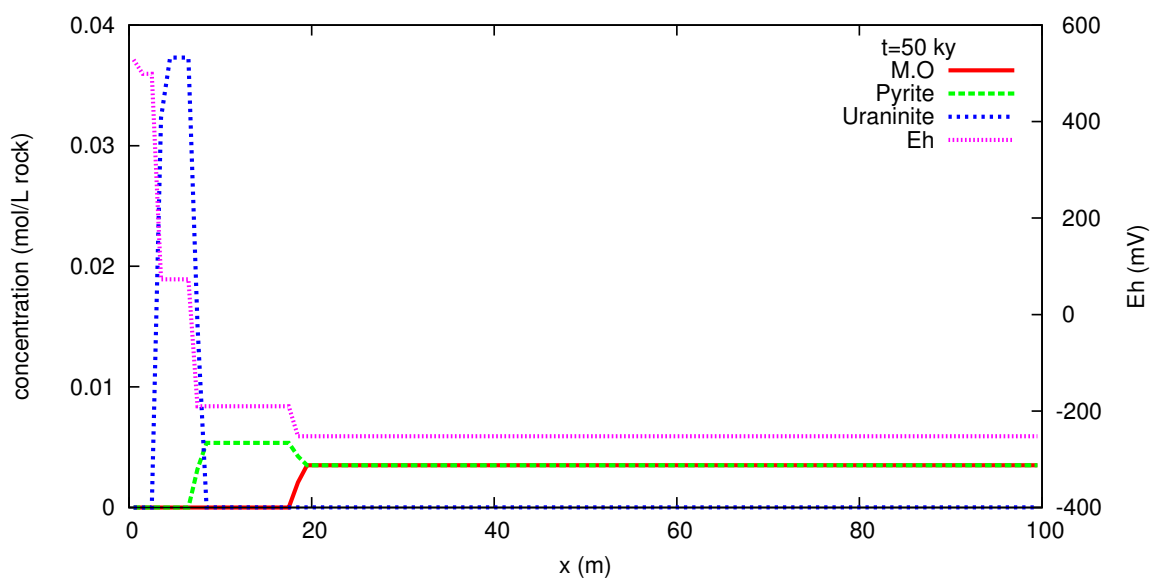
coupe-horiz.tiff – coupe-transv.tiff

Figure 2: Examples of the complexity of form for roll-front deposits: horizontal (left), vertical cross sections (right) (from IAEA, 2001).



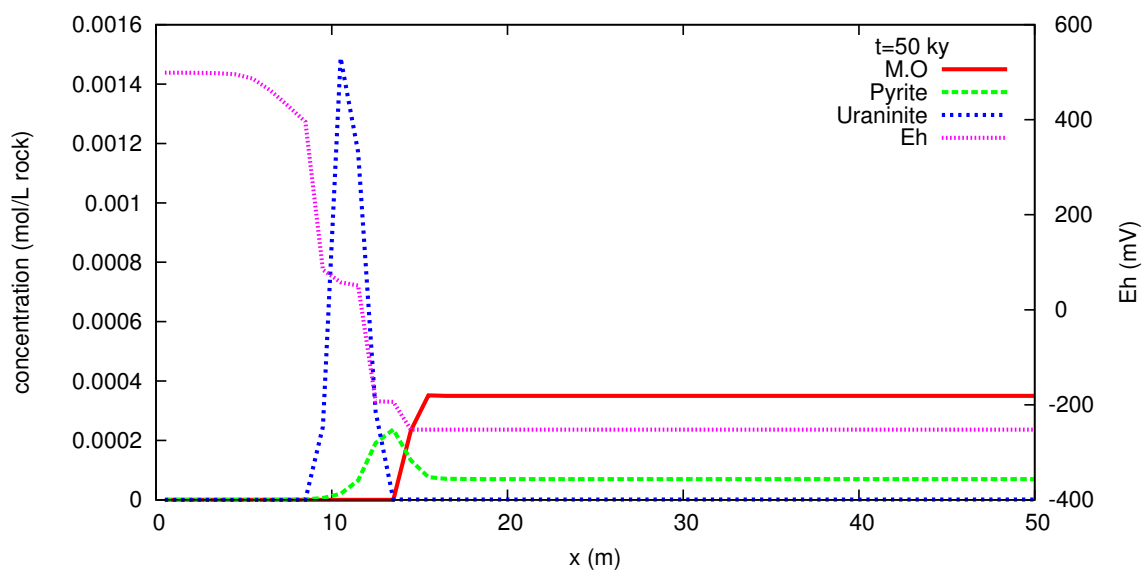
gene-z05_K.pdf – gene-z35_K.pdf

Figure 3: geostatistical 3D simulation of the aquifer facies using truncated Gaussian. The hydrodynamic properties were then attributed by facies. A unique realization was drawn; horizontal sections were then selected for the reactive transport simulations; here, $z = 5$ and 35 m.



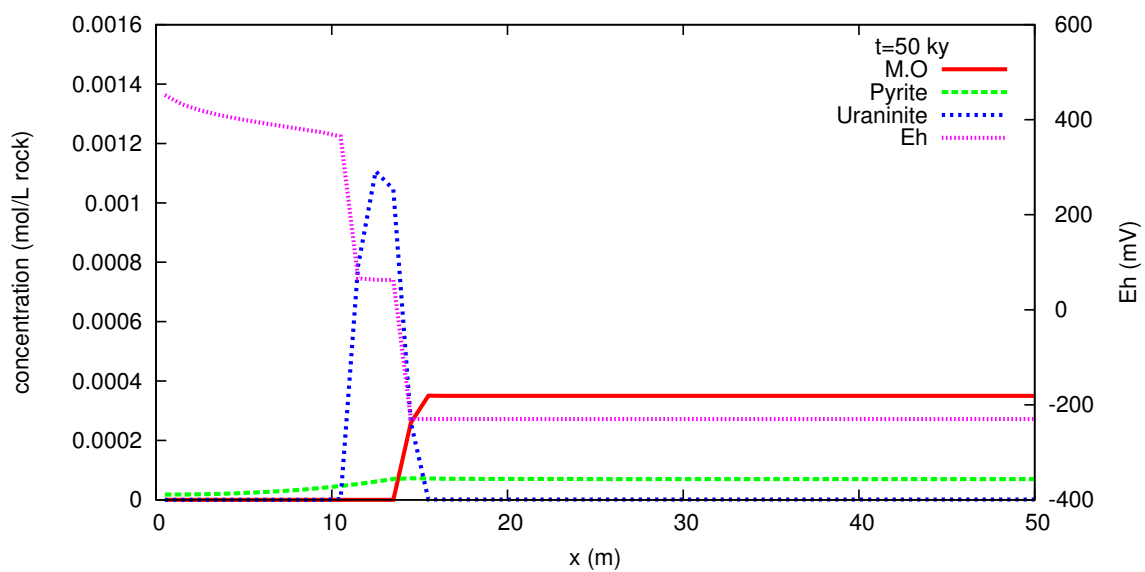
generoll-4_50ky.pdf

Figure 4: mineral concentration profiles, 1D simulation at thermodynamic equilibrium.



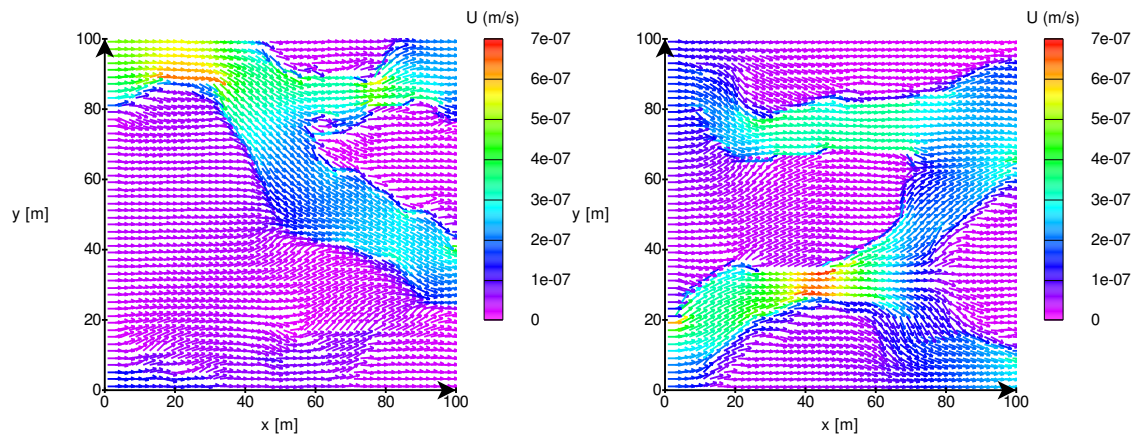
generoll-8a_50ky.pdf

Figure 5: mineral concentration profiles, 1D simulation with kinetic control.



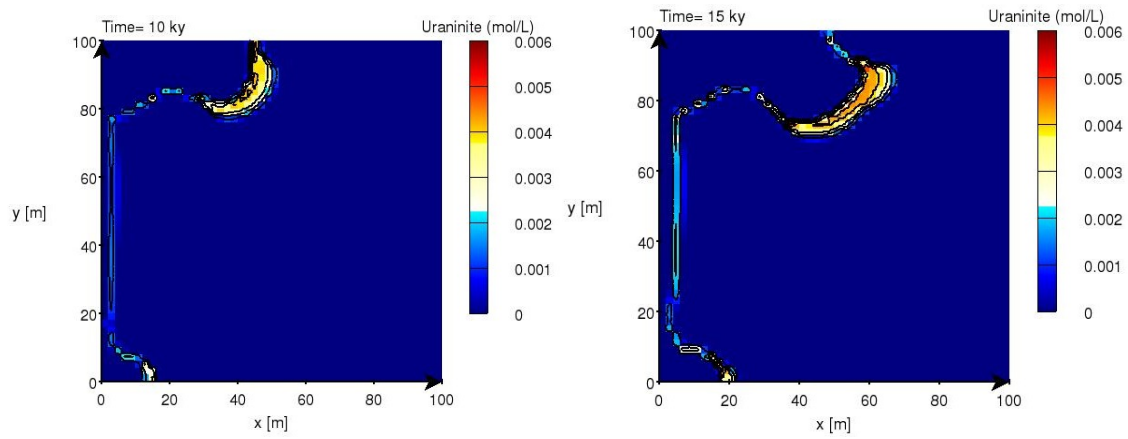
generoll-8a_2_50ky.pdf

Figure 6: sensitivity effect of the kinetic constant for pyrite: reaction rate 10 times lower than in the reference simulation Figure 5.



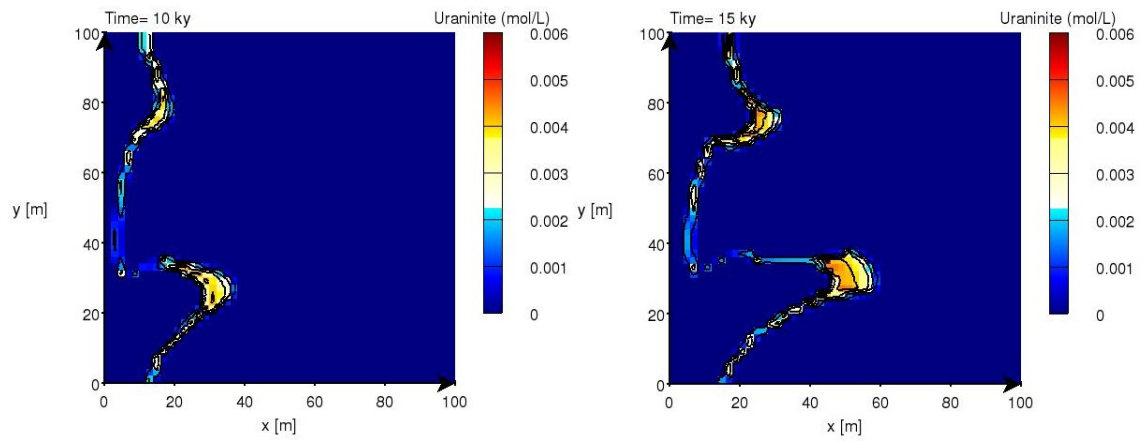
gene-z05_K.pdf – gene-z35_K.pdf

Figure 7: Darcy velocity field for the horizontal sections at $z = 5$ (left) and $z = 35$ m (right). Constant head boundary conditions are prescribed at the left (oxidized recharge) and right.



[gene-z05_ura0050.jpg](#) – [gene-z05_ura0075.jpg](#)

Figure 8: progression of the uraninite front for the horizontal section at $z = 5$ m, 10,000 (left) and 15,000 years (right).



gene-z35_ura0050.jpg – gene-z35_ura0075.jpg

Figure 9: progression of the uraninite front for the horizontal section at $z = 35$ m, 10,000 (left) and 15,000 years (right).

List of tables

Table 1: redox properties of the species of interest for the study.

Oxidizer	Reductant	Eh ⁰ (V)
O ₂	H ₂ O	1.288
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0.770
UO ₂ ²⁺	U ⁴⁺	0.267
SO ₄ ²⁻	HS ⁻	0.249
CO ₂ (aq)	Acetate	0.085

Table 2: chemistry for the two simulation compartments: initial reduced aquifer and oxidized recharge.

Reduced aquifer			Oxidized recharge		
pH	6.5		pH	6.8	
Eh	-252	mV	Eh	528	mV
[HCO ₃ ⁻]	6.8×10 ⁻³	mol.L ⁻¹	[HCO ₃ ⁻]	8.2×10 ⁻³	mol.L ⁻¹
[CO ₂ (aq)]	3.3×10 ⁻³	mol.L ⁻¹	[CO ₂ (aq)]	2.5×10 ⁻³	mol.L ⁻¹
[Mg ²⁺]	1.6×10 ⁻³	mol.L ⁻¹	[Mg ²⁺]	2.0×10 ⁻³	mol.L ⁻¹
[Ca ²⁺]	1.6×10 ⁻³	mol.L ⁻¹	[Ca ²⁺]	2.0×10 ⁻³	mol.L ⁻¹
[H ₂ S(aq)]	6.2×10 ⁻⁸	mol.L ⁻¹	[UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻]	4.0×10 ⁻⁷	mol.L ⁻¹
[Fe ²⁺]	3.6×10 ⁻⁸	mol.L ⁻¹	[Fe(OH) ₄ ⁻]	2.8×10 ⁻⁹	mol.L ⁻¹
Dolomite	49.7	g.L ⁻¹	Dolomite	equilibrium	
Org.Mat.	0.6	g.L ⁻¹	<i>Total dissolved</i>		
Pyrite	1.2	g.L ⁻¹	UO ₂ ²⁺	10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	2.7×10 ⁻⁴ g.L ⁻¹
Uraninite	0.01	g.L ⁻¹	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	5.6×10 ⁻⁵ g.L ⁻¹

Table 3: Geostatistical parameters and hydrological properties for the aquifer facies realization.

Facies	Gaussian threshold	Permeability	Porosity
Fine sands	$[-1,0.2]$	$0.25 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.35
Medium sands	$[0.2,0.4]$	$1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.36
Coarse sands	$[-10, -1]$ and $[0.4,10]$	$4 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.37

Table 4: kinetic constants for the kinetically controlled minerals in the simulation.

Mineral	Surface area (cm ² .g ⁻¹)	Process	Rate at 25°C (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Act. Energy (kJ.mol ⁻¹)	H+ dependency	Reactive surface
Dolomite	10	Equilibrium				
Org. Mat.	12.9	Equilibrium				
Pyrite	12.9	Dissolution	4×10 ⁻¹¹	62.76	–	Pyrite
		Precipitation	4×10 ⁻¹¹	62.76	–	Pyrite
Uraninite	25	Dissolution	1.4×10 ⁻⁷	60	0.53	Uraninite
		Precipitation	1.4×10 ⁻⁵	60	0.53	Uran.+Pyr. +Dolo.